



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA.



# **ESTUDIO REOLÓGICO DEL GEL KAPPA-CARRAGENINA A DIFERENTES CONCENTRACIONES Y TEMPERATURAS**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

Presenta:

Fuentes García Israel

Nombre del Director del trabajo: Dr. Fausto Calderas García

Nombre del Asesor del trabajo: Dr. Luis Medina Torres

Número de Cuenta: 310010092

**Ciudad de México  
Marzo 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## CONTENIDO

<b>GLOSARIO</b> .....	1
<b>RESUMEN</b> .....	2
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	3
<b>CAPÍTULO I</b> .....	5
1.1 INTRODUCCIÓN .....	6
1.2 REOLOGÍA .....	7
1.3 ESFUERZO .....	9
1.4 DEFORMACIÓN CORTANTE .....	10
1.5 VISCOSIDAD .....	11
1.6 SOLIDOS ELÁSTICOS .....	12
1.7 TRANSFORMADA DE FOURIER .....	13
1.8 GEL Y KAPPA-CARRAGENINA .....	15
1.8.1 GEL .....	15
1.8.2 KAPPA-CARRAGENINA .....	17
1.9 OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	19
1.9.1 OBJETIVOS .....	19
1.9.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	19
1.10 HIPÓTESIS .....	19
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	20
2.1 VISCOELASTICIDAD .....	21
2.2 NÚMERO DE DEBORAH .....	21
2.3 SUPERPOSICIÓN .....	22
2.4 FLUIDO LINEAL DE MAXWELL .....	28
2.5 PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN-TIEMPO-TEMPERATURA .....	32
2.6 DEPENDENCIA DE LOS PARÁMETROS VISCOELÁSTICOS RESPECTO A LA TEMPERATURA .....	35
2.7 DEPENDENCIA DEL FACTOR DE CORRIMIENTO $aT$ CON RESPECTO A LA TEMPERATURA .....	37
2.8 PRUEBAS REOLÓGICAS .....	42
2.8.1 PRUEBA DE FLUJO OSCILATORIO .....	42
2.8.2 PRUEBA DE RELAJACIÓN DE ESFUERZOS .....	42

2.9 CRITERIO DE WINTER Y CHAMBON .....	43
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	45
3.1 MATERIALES .....	46
3.2 METODOLOGÍA.....	46
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	47
3.3.1 PRUEBA DE BARRIDO DE DEFORMACIÓN.....	47
3.3.2 PRUEBA DE FLUJO OSCILATORIO .....	47
3.3.3 PRUEBA DE RELAJACIÓN DE ESFUERZOS .....	48
3.3.4 TRANSFORMADA DE FOURIER .....	48
3.4 DIAGRAMA DE BLOQUES DE LA METODOLOGÍA.....	49
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	50
4.1 APLICACIÓN DEL PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN TIEMPO TEMPERATURA .....	51
4.2 FACTOR DE CORRIMINETO HORIZONTAL $aT$ Y VERTICAL $bT$ .....	60
4.3 SUPERPOSICIÓN TIEMPO- TEMEPEARTURA-CONCENTRACIÓN.....	65
4.4 FACTOR DE CORRIMIENTO HORIZONTAL Y VERTCAL $aC, bC$ .....	67
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	74
5.1 CONCLUSIONES.....	75
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	77
Bibliografía.....	78

## GLOSARIO

**Criterio de Winter-Chambon:** el punto en el que la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) se vuelve independiente de la frecuencia aparece el punto de gel.

**Curva Maestra:** curva que describe el comportamiento reológico del material para un rango más amplio de frecuencias, en comparación con el utilizado para cada temperatura individual.

**Factor de corrimiento horizontal  $a_T$ :** la dependencia de la temperatura de los tiempos de relajación permite que los datos viscoelásticos dependientes de la frecuencia o del tiempo se desplacen a cualquier temperatura de referencia a través de un factor de corrimiento horizontal apropiado.

**Factor de corrimiento vertical  $b_T$ :** es el resultado de los cambios en la densidad del material con la temperatura, la magnitud de  $b_T$  generalmente es cercana a la unidad o a menudo se considera despreciable.

**Factor de pérdida ( $\tan \delta = G'' / G'$ ):** este factor adimensional describe la relación de las dos porciones del comportamiento viscoelástico.

**Gel:** desde el punto de vista reológico se habla de un gel cuando los módulos elástico y viscoso son paralelos entre sí y existe un momento en el cual los módulos se cruzan entre sí.

**Material Termoreológicamente simple:** obedecen el llamado principio de superposición de tiempo y temperatura para el cual los cambios de tiempo y temperatura son equivalentes.

**Módulo elástico ( $G'$ ):** representa la porción elástica de energía se almacena en el material describiendo la parte sólida de la muestra.

**Módulo de pérdida ( $G''$ ):** caracteriza la energía de deformación perdida (disipada) a través de la fricción interna al fluir del material, representando la parte viscosa de la muestra.

**Principio de superposición tiempo-temperatura:** las curvas obtenidas a diferentes temperaturas tienen formas similares, por lo tanto, pueden superponerse a una curva de referencia.

**Punto de gel:** es el momento en cual ocurre la transición sol / gel del material. Significa que el carácter de la muestra ha cambiado durante la medición del estado líquido o sol al estado sólido o gel y viceversa.

## RESUMEN

A partir de los datos experimentales obtenidos del Reómetro AR-G2 de esfuerzo controlado de la marca TA Instruments se obtuvieron los espectros mecánicos dinámicos de las pruebas de flujo oscilatorio, así como también los espectros de las pruebas de relajación de esfuerzos de las soluciones de Kappa-Carragenina, a las temperaturas de 5, 10, 25, 37 y 45 °C respectivamente a las concentraciones propuestas en la metodología, que son las más empleadas en la industria alimenticia.

Posteriormente se elaboró la curva maestra aplicando el principio de superposición tiempo-temperatura (TTS) de cada sistema, a través del software TA Data Analysis, se obtuvieron los factores de corrimiento  $a_T$  tanto del modelo de Arrhenius, así como también el modelo de Williams-Landel-Ferry, se contrastaron ambos modelos, y saber cuál de los dos ajusta mejor los datos obtenidos experimentalmente, la temperatura de referencia con la cual se construyó cada curva maestra (TTS) fue de 25°C, se obtuvo el exponente crítico de relajación  $n$ , la fuerza crítica de gel y el tiempo característico de cada una de las soluciones de Kappa-Carragenina en solución acuosa tomando en consideración los criterios de Winter-Chambon, una vez construida la curva maestra de cada sistema se construyó la curva maestra de maestras aplicando la doble superposición tiempo-temperatura-concentración, para el acoplamiento de esta última curva maestra la concentración de referencia fue de 2% a una temperatura de 25°C, con lo cual se consiguieron los factores de corrimiento  $a_c$  mediante un ajuste lineal, esta curva maestra de maestras podría ser empleada en la industria química para la elaboración de productos o diseño de equipos.

## **AGRADECIMIENTOS**

*Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPITT) de la UNAM <<IN115919>> <<Análisis del flujo pulsátil de sangre humana con hipercolesterolemia, mediante una ecuación constitutiva nueva, caracterización reológica y simulación computacional en venas elásticas e inelásticas>>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.*

*Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos para Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) de la UNAM <<PE112716>> << Material Didáctico Teórico, Protocolos experimentales y aula virtual de las materias de Fenómenos de Transporte (cuarto semestre) y Transferencia de Masa (Séptimo semestre) Correspondientes a los Ciclos Intermedio y Terminal de la Carrera de Ingeniería Química >>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.*

*Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos para Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) de la UNAM <<PE116519>> << Fenómenos de transporte avanzados: fluidos no newtonianos viscoelásticos lineales y no lineales >>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.*

*Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos para Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) de la UNAM <<PE105919>> << Material didáctico, aula virtual y blog para apoyo de las asignaturas de matemáticas I y II de la carrera de Ingeniería Química >>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.*

*Al laboratorio de Reología de Fenómenos de Transporte de Fluidos Complejos por las facilidades otorgadas para este proyecto de investigación.*

*Al seminario de investigación por todas las observaciones y aportaciones realizadas a este trabajo.*

*A la carrera de Ingeniería Química por la formación recibida.*

Expreso mi sincero agradecimiento a todas las personas que, con su conocimiento y soporte humano, han colaborado en la creación de este trabajo de investigación.

Al Dr. Fausto Calderas García por su perseverante interés y entusiasmo por todo el conocimiento que me ha brindado.

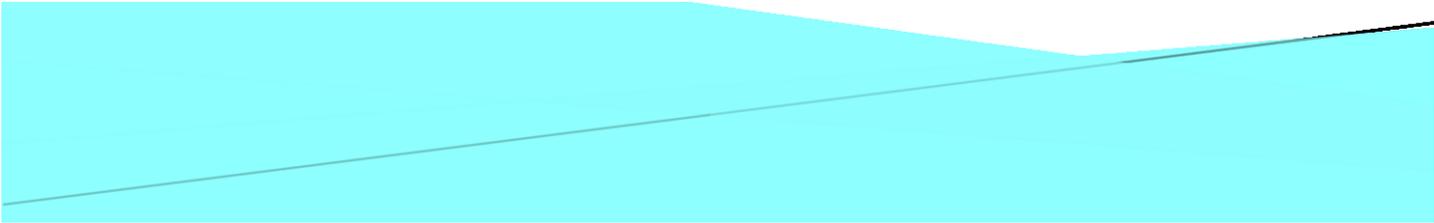
Al Dr. Luis Medina Torres por todas las sugerencias valiosas y disponer del tiempo para aclarar mis dudas.

Al Dr. E.E. Herrera Valencia por su amistad y palabras motivadoras para no rendirme en la escuela.

Al Maestro Luis Antonio Ramírez Torres y Maestro Ricardo Mendoza Vizcaya por todos sus comentarios y aportaciones que enriquecieron este trabajo.

A los Seminarios de Fenómenos de Transporte y Reología de Fluidos Complejos los cuales me brindaron la seguridad y habilidades para exponer en público.

A mi familia y amigos que para fortuna mía me brindaron su ayuda, conocimiento y haber compartido este camino a mi lado me siento agradecido por todo lo que me han dado, me siento bendecido por haberlos conocido muchas gracias a todos.



# **CAPÍTULO I**

# **INTRODUCCIÓN**

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Los hidrocoloides son un amplio grupo de polímeros de cadenas largas que se caracterizan por su propiedad de formar dispersiones viscosas y/o geles cuando se mezclan con agua. La razón principal de la amplia utilización de los hidrocoloides en la industria alimenticia es su capacidad de modificar la reología de los sistemas alimentarios. Esto incluye dos propiedades básicas de los alimentos, es decir, el comportamiento de flujo (viscosidad) y sus características sólidas (textura). La modificación de la textura y/o de la viscosidad de los sistemas alimentarios ayuda a modificar sus propiedades sensoriales; por lo tanto, los hidrocoloides se utilizan como aditivos alimentarios para la mejora general de los alimentos (Angioloni, 2013).

Todos los materiales tienen propiedades reológicas y el área que ocupa la reología es muy relevante, en numerosos campos como la geología, mecánica de suelos, procesamiento de polímeros, etcétera. El conocimiento adecuado de las propiedades reológicas de los alimentos es muy importante por numerosas razones, entre las que destacan las aplicaciones que se detallan a continuación;

- Los datos reológicos pueden ser muy importantes para modificar el proceso de elaboración o la formulación de un producto final de forma que los parámetros de textura del alimento se encuentren dentro del rango considerado deseable por los consumidores.
- Los estudios reológicos pueden aportarnos información que facilite una mejor comprensión de la estructura o de la distribución de los componentes moleculares de los alimentos, especialmente de los componentes macromoleculares, así como poder predecir los cambios estructurales durante los procesos de acondicionamiento y elaboración a los que son sometidos (Navas, 2006).

Las proteínas y los polisacáridos son las dos clases de biopolímeros más utilizados como ingredientes en la industria de alimentos. Las Carregeninas son ampliamente utilizadas en la industria para producir geles y estabilizar productos como emulsiones con grasa láctea, helados, leche chocolatada, sustituto lácteo para café (Dickinson & McClements, 1995).

## 1.2 REOLOGÍA

La reología como rama independiente de las ciencias naturales surgió hace más de 70 años. Su origen estaba relacionado con la observación anormal de muchos materiales conocidos y la dificultad para responder o explicar algunas preguntas simples. Por ejemplo:

- La pintura es evidentemente un líquido porque puede verterse en una botella, pero ¿por qué permanece en una pared vertical sin caerse, como cualquier otro líquido?
- Una solución coloide es un líquido, pero ¿por qué la viscosidad de un líquido de este tipo, en contraste con otros líquidos parece diferente cuando se mide bajo condiciones de flujo variable?
- El yogurt es bastante espeso (su viscosidad es muy alta), pero después de un mezclado intensivo su viscosidad disminuye, para aumentar nuevamente cuando se deja reposar, entonces ¿qué valor de viscosidad se debe considerar?

Estos ejemplos se pueden ampliar fácilmente. La característica general de estos ejemplos es que son relevantes para muchos materiales reales y todos exhiben una superposición complicada de propiedades tipo líquido-sólido. Significa principalmente que las palabras de uso común "líquido" y "sólido" son insuficientes y debemos introducir una nueva terminología como resultado de la comprensión de características muy particulares de comportamiento y propiedades de todos los materiales mencionados anteriormente y de muchos otros. Además, necesitamos nuevos métodos para medir y caracterizar propiedades de materiales reales cuantitativamente y en términos adecuados. La siguiente característica común de todos estos fenómenos recién discutidos es la existencia de los efectos del tiempo, es decir, los resultados de las observaciones dependen de una "escala de tiempo".

Ciertamente, el tiempo por sí mismo no tiene sentido, y la aparición del efecto de tiempo significa que algo le sucede a un material en una escala de tiempo experimental. En general, el tiempo es un reflejo de los cambios que tiene lugar durante un periodo de observación (o experimento). Por lo tanto, la reología es una rama de las ciencias naturales considerando materiales reales con estructuras cambiantes. Cualquier ciencia natural pretende tratar con la realidad y lo hace por medio de modelos fenomenológicos. Cualquier modelo se crea para reflejar no todos, sino las características más importantes presentes en un objeto. Cumple sus objetivos mediante modelos que representan las principales características del comportamiento de estos materiales. El comportamiento de un material es la relación entre las fuerzas y

deformaciones (o cambios de forma) y un modelo que proporciona una formulación matemática en relación a las propiedades reológicas.

Las ideas de un líquido y un sólido también son modelos y su representación formal (matemática) se originó de las obras clásicas de Isaac Newton y Robert Hooke. Newton reflexionó sobre una resistencia de líquido a un cilindro que gira en un recipiente. Sus ideas fueron convertidas a una forma más precisa por Stokes, quien formuló una ley general de comportamiento similar a un líquido, ahora llamada Ley Newton - Stokes:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \tag{1.1}$$

Donde  $\tau$  es el esfuerzo cortante y  $\dot{\gamma}$  es la rapidez de deformación, podemos decir que esta ley asume que una fuerza (o resistencia) es proporcional a una velocidad (de movimiento). El coeficiente de proporcionalidad,  $\eta$ , se llama viscosidad (o coeficiente de viscosidad). Hooke formuló una propuesta similar con respecto a las propiedades de los sólidos. La ley, que lleva su nombre, fue traducida a la forma moderna por Bernoulli, y la de Ley Hooke establece que el esfuerzo normal,  $\sigma_E$ , es proporcional a la deformación,  $\varepsilon$ :

$$\sigma_E = G\varepsilon \tag{1.2}$$

El coeficiente de proporcionalidad es llamado módulo de Young,  $E$ , la Ley de Hooke dice que la fuerza es proporcional al desplazamiento. Ambos modelos representan propiedades de muchos materiales reales y funcionan bien para describir su comportamiento con un grado de precisión considerablemente alto. Sin embargo, hay muchos otros materiales reales que no es posible describirlos mediante las leyes de Newton-Stokes y Hooke mencionadas anteriormente. La reología se basa en la idea de que los materiales no newtonianos y no hookeanos existen en la realidad. Estos materiales son interesantes tanto desde el punto de vista teórico como del aplicado, y es por eso que dichos materiales deben ser objeto de investigación.

Ambas leyes fenomenológicas (es decir, tomadas como supuestos probables, pero solo supuestos) evitan el problema de la estructura inherente de la materia. Casi todos estamos convencidos de que la materia está formada por moléculas y un espacio vacío intermolecular, lo que significa que, en realidad, cualquier cuerpo material es heterogéneo. Al mismo tiempo, cualquier observador está seguro de que ve un cuerpo de materia como una masa homogénea continua sin agujeros y espacios vacíos. La forma obvia de salir de estas evidencias contradictorias reside en la idea de la escala espacial de observación. La reología es una ciencia que trata de la deformación y la

materia de flujo. Las relaciones entre el esfuerzo y la deformación son los conceptos fundamentales de la mecánica del continuo. (Malkin & Isayev, 2017).

### 1.3 ESFUERZO

Esfuerzos internos son directamente relacionados a fuerzas aplicadas a un cuerpo independientemente de su origen. Solo en casos especiales existe esfuerzo interno en ausencia de fuerzas externas. Estos son, por ejemplo, el esfuerzo térmico causado por la falta de homogeneidad de la temperatura a través de un cuerpo. Cualquier acción externa aplicada a un cuerpo conduce a un movimiento de un cuerpo en su totalidad o a una deformación de su forma inicial, o tal vez a ambos resultados simultáneamente. La primera consecuencia de una acción externa, el movimiento de un cuerpo en el espacio o su rotación alrededor de su centro de gravedad, sin ningún cambio en su forma, es un tema de estudio por parte de la mecánica. Las fuerzas aplicadas crean una reacción dinámica en cualquier punto de un cuerpo, que se caracteriza por un factor físico llamado esfuerzo, es decir, el esfuerzo es la fuerza por unidad de área de superficie, la fuerza,  $F$ , es normal a la superficie,  $S$ , la fuerza específica en cualquier punto del área de la sección transversal es igual  $F/S$ , el esfuerzo normal  $\sigma_E$  es;

$$\sigma_E = F/S \tag{1.1}$$

La fuerza en cualquier superficie puede no ser constante, es decir, ser una función de las coordenadas. Una fuerza en el área,  $S$ , puede tener cualquier dirección, por lo tanto, una fuerza es, de hecho, un vector  $\mathbf{F}$ . Este vector se puede descomponer en tres componentes a lo largo de los tres ejes de coordenadas, en particular, se puede descomponer en una perpendicular y dos componentes tangenciales. La componente perpendicular es el esfuerzo normal y las componentes tangenciales son los esfuerzos cortantes. La selección de un área pequeña  $\Delta S$  es arbitraria, por lo que se expresa mejor por el vector  $\mathbf{n}$ , lo que determina la orientación de  $\Delta S$  a una orientación normal. El esfuerzo es la derivada de  $d\mathbf{F}/d\mathbf{n}$ , y es independiente del eje de coordenada. Cualquier vector es un objeto físico existente independientemente de la elección de un sistema de coordenadas. Para su caracterización completa, es necesario conocer no solo el valor de una fuerza que actúa en un punto (esta fuerza es un vector en sí misma) sino también su orientación con respecto a la superficie a la que se aplica esta fuerza (y también se presenta la orientación por un vector). La idea de esfuerzos principales aparece como consecuencia de la dependencia en la orientación de los esfuerzos en una superficie. Los esfuerzos principales representan el estado de esfuerzo en un cuerpo (en un punto dado), independientemente de cualquier posible conjunto de

esfuerzos ya sean normales o cortantes en cualquier orientación arbitraria de este punto. En otras palabras, son invariantes con respecto a la elección de orientación. Hay tres combinaciones especiales de cualquier tensor de esfuerzos que no dependen de la elección de la orientación de los ejes en el espacio. Estas combinaciones se llaman invariantes (Malkin & Isayev, 2017).

## 1.4 DEFORMACIÓN CORTANTE

El resultado de la acción de fuerzas externas puede ser el movimiento de un cuerpo en el espacio o el cambio de su forma. El cambio de la forma de un cuerpo es esencialmente, el cambio de distancias entre diferentes puntos de su superficie. Por lo tanto, el cambio de forma solo puede ocurrir si hay cambios de distancias entre diferentes sitios dentro de un material, y este fenómeno se llama deformación. La deformación es solo un concepto geométrico. El cambio de distancias entre puntos dentro de un cuerpo se transmite a la vecindad de un punto que se puede monitorear siguiendo el cambio de distancias muy pequeñas (infinitamente pequeñas) entre dos puntos. Sea un cuerpo en forma de paralelepípedo de base  $S$  y de altura  $h$ , como se observa en la Figura 1.1, cuando la fuerza  $F$  que actúa sobre el cuerpo es paralela a una de las caras mientras que la otra cara permanece fija, se presenta otro tipo de deformación denominada de cizallamiento en el que no hay cambio de volumen, pero sí de forma. Si originalmente la sección transversal del cuerpo tiene forma rectangular, bajo un esfuerzo cortante se convierte en un paralelogramo.

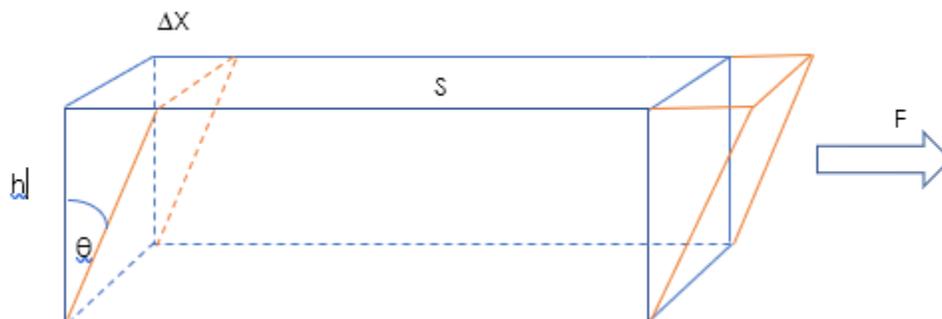


Figura 1.1.1 Ejemplo ilustrativo para la definición de deformación cortante en la cual una fuerza actúa sobre un cuerpo cambiando la forma del mismo en sentido que actúa la fuerza.  
Fuente Malkin, A. Y., & Isayev, A. I. (2017). *Rheology: Concepts, Methods, and Applications*

Se define el esfuerzo como la razón entre la fuerza tangencial al área  $S$  de la cara sobre la que se aplica. La deformación por cizalla, se define como la razón  $\Delta x/h$ , donde  $\Delta x$  es la distancia horizontal que se desplaza la cara sobre la que se aplica la fuerza y  $h$  la altura del cuerpo, tal como vemos en la figura anterior. El módulo de cizalla o módulo de corte  $G$  es una propiedad mecánica de cada material. Siendo pequeños los ángulos de desplazamiento podemos escribir;

$$\theta \approx \tan(\theta) = \frac{\Delta x}{h} \quad (1.4.1)$$

$$G = \frac{\text{Esfuerzo}}{\text{Deformación}} = \frac{F/S}{\Delta x/h} = \frac{F/S}{\theta} \quad (1.4.2)$$

El módulo de corte se trató como una función material compleja que depende solo de la frecuencia aplicada y la temperatura  $T$ . Esto solo es cierto, bajo el supuesto de que la deformación aplicada no cambia la estructura del material bajo investigación. Hay muchos tipos de posibles cambios estructurales causados por grandes deformaciones, incluida la orientación de las cadenas en las masas fundidas de polímeros, la orientación de las partículas, por nombrar algunos. En estos y otros casos, el módulo de corte es una función de la amplitud de la deformación aplicada.

## 1.5 VISCOSIDAD

En la vida real nos encontramos con líquidos muy a menudo, en algunos casos no podemos estar seguros de sí un material es líquido o no, es necesario una definición rigurosa de un líquido. Dicha definición se puede basar en la idea de que el líquido es un material que fluye, es decir, que sus deformaciones son irreversibles y, para un líquido puro, no puede existir una deformación elástica. La viscosidad es una medida de la capacidad de un material para resistir el flujo y refleja la disipación de la energía de deformación a través del flujo, esta propiedad física caracteriza la resistencia al flujo de los fluidos de bajo peso molecular. Los fluidos para los cuales la razón de deformación es proporcional al esfuerzo cortante se llaman fluidos newtonianos, de la ecuación (1.1) si despejamos  $\eta$  obtenemos;

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.5)$$

$\eta$  debe ser constante porque la viscosidad es una propiedad del líquido. Los líquidos que tienen una viscosidad constante para cualquier  $\dot{\gamma}$  se llaman líquidos newtonianos y su viscosidad se llama viscosidad newtoniana. En muchos casos reales, la relación  $\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$  no es constante, y se llama viscosidad aparente (o no newtoniana), aunque se use el mismo símbolo,  $\eta$ . Muchos líquidos reales no son newtonianos. Significa que su coeficiente de viscosidad aparente, depende de las condiciones de flujo (Malkin & Isayev, 2017).

Para caracterizar a los fluidos no newtonianos no basta con solo medir la viscosidad, sino también los esfuerzos normales y las respuestas viscoelásticas. Dos tipos de desviaciones del comportamiento ideal se observan corrientemente en las disoluciones y en los polímeros fundidos (Bauer & Collins, 1967).

Uno es el pseudoplástico, disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Una segunda desviación del flujo newtoniano es la existencia de un valor límite, una tensión crítica por debajo de lo cual no hay flujo. Para los líquidos de bajo peso molecular se encuentra que la dependencia de la viscosidad con la temperatura. Para los líquidos puros, se encontró hace ya muchos años que la mayor parte del cambio de viscosidad con la temperatura está relacionada con el cambio de volumen consiguiente, esta observación llevo a teorías de la viscosidad basadas en el concepto de volumen libre (Billmeyer, 1975).

## 1.6 SÓLIDOS ELÁSTICOS

Un sólido es una porción limitada de espacio o materia que tiene una forma definida bajo ciertas condiciones físicas como son: fuerzas, temperatura, cantidad de materia, etc. Los sólidos elásticos son materiales que recobran su forma original cuando una fuerza externa no equilibrada actúa sobre ellos, siempre y cuando no se rebase el límite elástico. El concepto de un sólido elástico es una idealización del comportamiento real de numerosos materiales. Es evidente que cuando la tensión o la deformación exceden un cierto valor, el material se rompe. Es opuesto al comportamiento del líquido, en cuyo caso las deformaciones (o el flujo) parecen continuar de manera ilimitada, si no se produce una transición a la inestabilidad de ningún tipo. La ruptura de un cuerpo sólido también puede tratarse como un límite de un régimen constante de deformaciones.

Un material elástico ideal almacena y devuelve la energía de deformación completa e instantáneamente. Para un rango limitado, medido desde el origen, los valores experimentales del esfuerzo versus deformación unitaria se encuentran esencialmente

sobre una línea recta. La relación entre esfuerzo y deformación unitaria puede considerarse lineal para todos los materiales. Esta vasta idealización y generalización aplicable a todos los materiales se conoce como ley de Hooke. Físicamente, el módulo elástico representa la rigidez del material bajo una carga impuesta lineal. El valor del módulo elástico es una propiedad específica de un material. Algunos materiales, sobre todo cristales y madera, poseen módulos elásticos diferentes en direcciones diferentes. Tales materiales, que tienen diferentes propiedades físicas en diferentes direcciones, se llaman anisótropos (Malkin & Isayev, 2017).

## 1.7 TRANSFORMADA DE FOURIER

Las transformadas de Fourier son útiles no solo para resolver ecuaciones diferenciales, sino también para encontrar ideas físicas. En la reología lineal, las transformadas de Fourier y Laplace desempeñan el papel de conectar diferentes mediciones, lo que permite superar la limitación de las mediciones reológicas. La transformada de Fourier unidimensional es importante en la reología lineal porque proporciona la relación entre la función de respuesta estática y la función de respuesta dinámica. Las funciones de respuesta estática son el módulo de relajación y el cumplimiento de la fluencia que se miden a partir de la carga estática, mientras que las funciones de respuesta dinámica son módulos de pérdida y almacenamiento que se miden a partir de la carga sinusoidal.

La transformada de Fourier es importante en el análisis y representación de señales y sistemas lineales, invariantes en el tiempo, la primera propiedad es la propiedad de simetría, esto quiere decir que para las funciones de tiempo que tienen un valor real, la transformada de Fourier tiene su conjugado simétrico, es decir;

$$X(-\omega) = X^*(\omega) \tag{1.6.1}$$

De esto se deduce que la parte real y la magnitud de la transformada de Fourier de las funciones de tiempo son incluso funciones de frecuencia y que la parte y fase imaginarias son funciones impares de frecuencia. Debido a esta propiedad de simetría conjugada, al mostrar o especificar la transformada de Fourier de una función de tiempo real, es necesario visualizar la transformada solo para valores positivos de  $\omega$ . Una segunda propiedad importante es la del escalamiento de tiempo y frecuencia, específicamente que una expansión (o contracción) lineal del eje de tiempo en el dominio de tiempo tiene el efecto en el dominio de frecuencia de una contracción

(expansión) lineal. En otras palabras, la escala lineal en el tiempo se refleja en una escala inversa en la frecuencia.

La forma unidimensional de la transformada de Fourier es la siguiente;

$$\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (1.6.2)$$

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(\omega)e^{i\omega t} d\omega \quad (1.6.3)$$

Por supuesto, las dos funciones deben satisfacer;

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(t)| dt < \infty \quad (1.6.4)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{f}(\omega)| d\omega < \infty \quad (1.6.5)$$

Se asume que ambas funciones  $f(t)$  y  $\tilde{f}(\omega)$  son una función de valor complejo de una variable real lo que implica;

$$|f(t)| = \sqrt{f(t)\overline{f(t)}} \quad (1.6.6)$$

Donde  $\overline{f(t)}$  es el conjugado complejo de  $f(t)$ , por análisis complejo, se sabe qué;

$$e^{i\theta} = \cos(\theta) + i\sin(\theta) \quad (1.6.7)$$

La ecuación (1.6.7) se conoce como la fórmula de Euler. Si  $f(t)$ , es una función de valor real tenemos;

$$\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cos(\omega t) dt - i \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \sin(\omega t) dt \quad (1.6.8)$$

Dado que  $f(t)$  es una función par de  $t$  y  $\sin(\omega t)$  es una función impar de  $t$ , la última integral del lado derecho de la ecuación (1.6.8) se convierte en cero. Entonces, la ecuación (1.6.8) se convierte en;

$$\tilde{f}(\omega) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cos(\omega t) dt \quad (1.6.9)$$

Del mismo modo, si  $f(t)$ , es real y una función impar, entonces tenemos;

$$\tilde{f}(\omega) = -2i \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \sin(\omega t) dt \quad (1.6.10)$$

Si  $\tilde{f}(\omega)$  es una función real y par entonces tenemos;

$$f(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(\omega) \cos(\omega t) d\omega \quad (1.6.11)$$

Si  $\tilde{f}(\omega)$  es una función imaginaria e impar entonces tenemos;

$$f(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(\omega) \sin(\omega t) d\omega \quad (1.6.12)$$

## 1.8 GEL Y KAPPA-CARRAGENINA

### 1.8.1 GEL

La reología se ha aplicado ampliamente para estudiar la evolución de la microestructura durante la transición sol-gel y las propiedades viscoelásticas de los geles. La formación de un gel es inseparable de las propiedades viscoelásticas. Los trabajos de investigación de geles generalmente acompañan a la metodología viscoelástica, ya que la formación del gel está estrechamente relacionada con la desaparición de la fluidez en el sistema coloidal, que ocurre con frecuencia en una solución de polímero (Almdal, Dyre, Hvidt, & Kramer, 1993). El cambio en las propiedades viscoelásticas es significativo durante el proceso de gelificación de una solución polimérica, donde las redes tridimensionales que provienen de enlaces cruzados entre cadenas tienen un papel clave. La ley de potencia es de uso

generalizado en materiales complejos que no exhiben un tiempo de relajación único, a partir de biomateriales, como las células, los tejidos o las redes de biopolímeros, geles coloidales, microgeles, hidrogeles, geles de polímeros, elastómeros y composites (Tanaka, 2012).

La caracterización reológica estándar de las propiedades viscoelásticas de fluidos complejos se realiza normalmente en el dominio de la frecuencia donde el material se somete a una pequeña deformación oscilatoria y se mide la respuesta al esfuerzo. Las propiedades más comúnmente reportadas son el "módulo de almacenamiento"  $G'(\omega)$  y el "módulo de pérdida"  $G''(\omega)$ , relacionados con la función de relajación de corte por la Transformación de Fourier. Un gel completamente desarrollado o "gel fuerte" tiene la propiedad,  $G'(\omega) > G''(\omega)$ , donde ambos módulos (especialmente  $G'(\omega)$ ) tienen la propiedad adicional de ser casi independientes de la frecuencia  $\omega$  en un amplio rango de frecuencias. Como se señaló anteriormente, dicha respuesta elástica a la deformación por cizallamiento se deriva en última instancia de la presencia de partículas o moléculas localizadas que almacenan la energía de deformación de los esfuerzos en escalas de tiempo largas. La existencia de una relación de esfuerzo-deformación lineal (ley de Hooke) implica que el material tiene un módulo de corte de equilibrio finito,  $G$ .

La formación de un sólido en equilibrio implica el surgimiento de una respuesta colectiva a gran escala del material a las fuerzas perturbadoras externas que deforman el material en su conjunto. La naturaleza matemática de estas respuestas colectivas emergentes se refleja en la forma funcional de manera que la función de relajación del esfuerzo está cerca de las condiciones termodinámicas en las que emerge por primera vez el estado colectivo de gel (Douglas, 2018).

El punto crítico donde aparece el gel por primera vez se llama el punto de gel (GP). Se dice que un polímero está en el punto de gel si su viscosidad de corte constante es infinita y su módulo de equilibrio es cero (Flory, 1953). Los polímeros alrededor del GP se utilizan en un amplio espectro de aplicaciones, como el procesamiento de gel, el procesamiento reactivo (gel como estado intermedio) y el desarrollo de nuevos materiales poliméricos (adhesivos, absorbentes, catalizadores porosos, amortiguadores de vibración, membranas, vidrios coloidales) (Mark, 2007).

## 1.8.2 KAPPA-CARRAGENINA

El término Carragenina denota una familia de polisacáridos, todos los cuales son polisacáridos sulfatados compuestos de unidades 3,6-anhidro-D-galactopiranosilo y / o D-galactopiranosilo. Todos los carragenanos contienen grupos semiséster de sulfato unidos a sus unidades de monosacáridos (es decir, son monosulfatos de galactano). Hay tres tipos básicos de Carragenina, que pueden obtenerse en forma relativamente pura o en una mezcla con otro tipo. El término Carragenina denota una familia de galactanos sulfatados extraídos de algas rojas, en lugar de un solo polisacárido. Las estructuras principales se denominan Kappa, Iota y Lambda Carragenina.

Las propiedades que se pueden controlar mediante la mezcla o el procesamiento con la Carragenina incluyen la dispersabilidad, la velocidad de hidratación, la solubilidad, la viscosidad de la solución, la resistencia del gel y la interacción con la proteína. Las sales de grado alimenticio (la mayoría de las veces sales de potasio con Kappa-Carragenina) se agregan con frecuencia, nuevamente para estandarizar las características del gel o la viscosidad para aplicaciones específicas. Todos los productos de Carragenina pueden disolverse en agua para formar soluciones altamente viscosas con comportamiento pseudoplástico. La viscosidad de la solución es bastante estable en un amplio rango de valores de pH porque los grupos de semiséster de sulfato siempre están ionizados, lo que da a las moléculas una carga negativa.

La formación de gel es el atributo más importante de la Kappa-Carrageninas (los Carragenanos gelificantes). Los geles pueden formarse en agua o en leche. Varias mezclas de Carrageninas en presencia de cationes como:  $K^+$  y  $Ca^{2+}$ , así como también de proteínas. Los factores que afectan a la gelificación de las soluciones de Carragenina son el tipo de producto de Carragenina utilizado, la concentración del producto de Carragenina utilizado, el tipo de catión (incluida la proteína) presente, la concentración de catión, la temperatura a la que la "solución" se calienta antes del enfriamiento, la velocidad de enfriamiento y la presencia de otros ingredientes.

Cuando una solución al 4% de Kappa-Carragenina se enfría por debajo de 45°C a 60°C en presencia de iones de potasio, se forma un gel rígido y quebradizo. Los iones de calcio son menos efectivos para efectuar la gelificación, pero los iones de potasio y calcio juntos producen un gel fuerte. Los geles hechos de Kappa-Carragenina son los más fuertes y rígidos de los geles de Carragenina, pero, tienden que a medida que las zonas de unión se extienden dentro de la estructura, estos se encogen, expulsando el agua del gel. La gelificación se produce porque, al enfriarse las soluciones de Kappa-

Carragenina, las moléculas lineales forman hélices dobles o triples de longitud limitada debido a la presencia de irregularidades estructurales. Las porciones helicoidales lineales se asocian para formar una red de gel estable, tridimensional y bastante firme en presencia del catión apropiado, dicha representación es mostrada en la Figura 1.2.

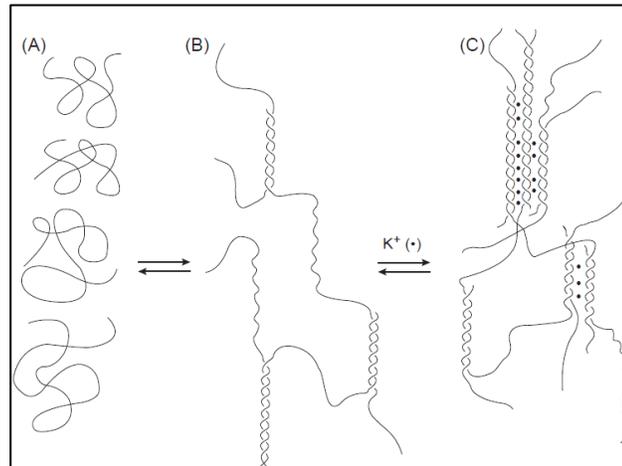


Figura 1.2. Una representación del mecanismo hipotético de la gelificación de Kappa-Carragenina. Las moléculas de polisacárido en una solución caliente están en un estado enrollado (A). A medida que la solución se enfría, se entrelazan en estructuras de doble hélice (B). Al enfriarse más, se cree que las hélices dobles se anidan junto con la ayuda de iones de potasio o calcio (C). Fuente: BeMiller, J. (2018). Carbohydrate Chemistry for Food Scientists.

Las Carrageninas comerciales pueden ser formadoras de viscosidad, agentes gelificantes y / o estabilizantes. Los productos de Carragenina se usan con mayor frecuencia debido a su capacidad para formar geles con leche y agua. Los geles de Carragenina no requieren refrigeración porque no se funden a temperatura ambiente. Una propiedad útil de las Carrageninas es su reactividad con las proteínas, particularmente las de la leche. Las Kappa-Carrageninas unen las micelas de caseína de la leche por medio de interacciones de carga y carga, formando un gel débil, tixotrópico, no reversible y vertible. El efecto espesante de las Kappa-Carrageninas en la leche es 5-10 veces mayor que en el agua. Esta propiedad se utiliza en la preparación de leche chocolatada donde la estructura de gel débil evita la sedimentación de las partículas de cacao, manteniendo así una distribución uniforme, mientras que el comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento permite que el producto se vierta y se trague. Dicha estabilización requiere una concentración de hidrocoloide de solo aproximadamente 0,025%. Esta propiedad también se aplica en la preparación de leche evaporada, helados, otros postres a base de leche, fórmulas infantiles, crema batida estable por congelación y descongelación, muchos otros productos lácteos y emulsiones en las que la grasa de la leche se reemplaza con un aceite vegetal. (BeMiller, 2018).

## **1.9 OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

### **1.9.1 OBJETIVOS**

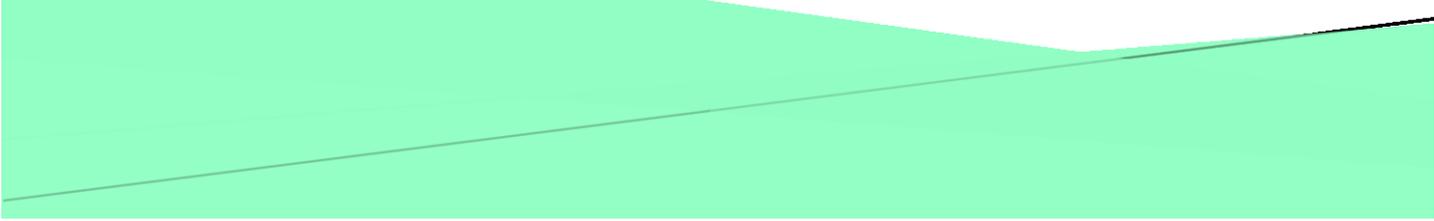
- El primer objetivo; del presente análisis, es contribuir al entendimiento del comportamiento reológico de un fluido complejo (sistema gelante).
- El segundo objetivo: generar las bases preliminares para conocer las variables específicas que afectan el punto de gel en este tipo de sistemas de biopolímeros; así como validar la técnica reométrica y el algoritmo que se utilizan para polímeros fundidos, pero ahora en biomateriales.
- El tercer objetivo; de los datos obtenidos de las pruebas reométricas obtener el exponente crítico de relajación  $n$ , la fuerza de gel y el tiempo característico de cada una de soluciones de Kappa-Carragenina.
- El cuarto objetivo; elaborar la curva maestra de cada sistema de Kappa-Carragenina mediante el principio de superposición tiempo-temperatura.
- El quinto objetivo; construir la curva maestra de maestras del sistema Kappa-Carragenina mediante la doble supersuperposición tiempo-temperatura-concentración.

### **1.9.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

El punto de gel en la industria se determina generalmente a “prueba y error”, agregando en ocasiones concentraciones elevadas del biopolímero y/o manteniendo a baja temperatura el sistema; una metodología muy empleada para determinar el punto de gel es mediante el criterio de Winter y Chambon, donde se determina el punto de inflexión del ángulo delta con respecto a la frecuencia, temperatura, concentración y deformación fija.

### **1.10 HIPÓTESIS**

La Kappa-Carragenina es un gel termo-reológicamente simple, debido a esto se puede realizar la superposición tiempo-temperatura-concentración, con la cual es posible construir la curva maestra de maestras del sistema Kappa-Carragenina.



# **CAPÍTULO 2**

## **MARCO TEÓRICO**

## 2.1 VISCOELASTICIDAD

En general, la viscoelasticidad es una combinación (o superposición) de propiedades características de líquidos (pérdidas disipativas viscosas) y sólidos (almacenamiento de energía elástica). Por lo tanto, una definición general de materiales viscoelásticos incluye dos componentes: potencial elástico e intensidad de pérdidas disipativas. Sin embargo, estos dos valores son factores de una dimensión diferente. Hay dos fenómenos principales relacionados con las propiedades viscoelásticas de un material, estas son; deformación retardada (creep) y la relajación, aunque el comportamiento viscoelástico de un material se puede observar en muchos otros experimentos y situaciones aplicadas. La viscoelasticidad es el estudio de materiales que tienen una dependencia del tiempo. El origen de la viscoelasticidad se atribuye al movimiento molecular de las cadenas poliméricas. Estos movimientos cambian las conformaciones de las cadenas macromoleculares flexibles. La transición entre diferentes conformaciones se realiza en el tiempo y estas transiciones son de naturaleza de relajación (Malkin & Isayev, 2017).

El comportamiento viscoelástico puede considerarse como un desarrollo lento (o retardado) de esfuerzos y deformaciones en el tiempo, y este retraso no debe confundirse con los efectos inerciales que también se caracterizan por un tiempo de retraso específico. Una palabra muy importante, aunque no explícita, en la última oración es "lenta. Para descubrir efectos viscoelásticos en líquidos regulares, necesitamos usar frecuencias ultra altas (el tiempo característico de un experimento en este caso es de aproximadamente  $10^{-7}$  segundos mientras que los efectos de tiempo de retardo, en deformaciones de varillas de concreto y tubos de plástico bajo presión, requieren años de observación (el tiempo característico es de aproximadamente  $10^8$  segundos) (Roylance, 2001).

## 2.2 NÚMERO DE DEBORAH

El criterio adimensional llamado Número de Deborah, ( $De$ ), se introdujo como una medida de una relación entre el tiempo característico de observación,  $t_{obs}$  y la escala de tiempo de los procesos inherentes en un material,  $t_{inh}$ . Entonces:

$$De = \frac{t_{obs}}{t_{inh}} \quad (2.1)$$

De acuerdo con el valor del número de Déborah todas las sustancias pueden ser clasificadas:

$De < 1$ : Comportamiento viscoso.

$De > 1$ : Comportamiento elástico.

$De \approx 1$ : Comportamiento Viscoelástico.

Dado que el nivel de organización de la estructura, su ruptura y restauración pueden variar, podemos encontrar valores muy diferentes de tiempos característicos para el mismo material. Por lo tanto, en principio, se espera que existan diferentes valores del Número de Deborah. El Número de Deborah es especialmente importante para los fenómenos viscoelásticos porque siempre se producen en el tiempo. Dado que el intervalo de tiempo es muy amplio, debemos encontrar una situación en la que el Número de Deborah sea del orden de 1, es decir, un observador puede "sentir" que algo sucede con (o dentro) de un material. Por lo tanto, usualmente se toman dos enfoques generales para investigar los fenómenos viscoelásticos:

- La medición se realiza en una ventana limitada a lo largo de la escala de tiempo (por ejemplo, de  $10^{-1}$  a  $10^3$  segundos) y los datos experimentales se extrapolan más allá de los bordes de la ventana.
- Se utilizan métodos especiales para acelerar (o desacelerar) los procesos viscoelásticos y luego los enfoques empíricos (o semi-teóricos) aplicados para modificar la escala de tiempo.

La dispersión de las predicciones (extrapolaciones) desde esta ventana no idealmente clara, con puntos de campo dispersos, es cada vez más amplia cuanto más nos alejamos de los bordes de la ventana. Por lo tanto, es bastante peligroso hacer extrapolaciones lejanas, aunque es muy tentativo observar deformaciones durante 10 h y predecir un mayor desarrollo de las deformaciones durante 10 años (Malkin A. Y., 2012).

### 2.3 SUPERPOSICIÓN

La idea de superposición basada en la influencia de diferentes factores sobre las propiedades viscoelásticas se usa ampliamente en la práctica de investigar el comportamiento de materiales reales. La idea básica de este enfoque se puede formular de la siguiente manera: el mismo valor de cualquier función viscoelástica se puede obtener cambiando el tiempo (frecuencia) o el estado físico del material, este

último se rige por el cambio en la temperatura, la concentración de los componentes u otros parámetros. El fenómeno de memoria de desvanecimiento puede ser planteado de la siguiente manera; cuanto mayor es el intervalo de tiempo entre los eventos y sus consecuencias observadas, más débil es la influencia de estos eventos en el comportamiento material observado. La formalización matemática de esta suposición significa que las funciones que conectan la deformación y esfuerzo deben reducirse y escribirse a través de un argumento  $t - \tau$ , donde  $t$  es el tiempo actual donde ocurre el evento y  $\tau$  es el tiempo en el que tuvo lugar algún evento. Este formalismo conduce a la formulación general de una relación entre el esfuerzo y la deformación. Dos ideas principales son la base de este enfoque:

- La respuesta a un evento es lineal.
- Todos los eventos consiguientes conducen a respuestas independientes.

Este es el principio de superposición lineal de esfuerzo y deformación. Significa que el material reacciona a la siguiente acción como si no hubiera tenido lugar ninguna acción anterior. En otras palabras, la estructura y propiedades del material no han cambiado, independientemente de su deformación, y la última afirmación es un significado físico real del principio lineal de superposición. El concepto puede tener diferentes formas, pero la idea básica está relacionada con la independencia mutua de todos los eventos consecuentes que suceden al material. De hecho, significa que todos los materiales son suficientemente débiles, por lo tanto, no pueden cambiar el modo de reacción a una acción externa. Este principio fue formulado por Boltzmann (Malkin & Isayev, 2017).

Podemos estimular un sistema para comprender la estructura del sistema a través del análisis de su respuesta. Considerando solo los sistemas lineales que tienen una relación lineal entre el estímulo y la respuesta del sistema. Tanto la deformación  $\gamma(t)$  como el esfuerzo  $\sigma(t)$  pueden usarse como estimulación a un sistema reológico. Ambas cantidades se consideran funciones del tiempo  $t$ . Cuando la deformación se administra como un estímulo, el esfuerzo se mide como la respuesta y viceversa. La relación entre el esfuerzo y la deformación se puede expresar formalmente por;

$$\sigma(t) = T[\gamma(t)] \tag{2.1}$$

Donde  $T[\gamma(t)]$  representa una función adecuada debido a que tanto el esfuerzo como la deformación son funciones del tiempo. Como solo consideramos sistemas reológicos lineales, el funcional debe satisfacer lo siguiente para cualquier número real y funciones de tiempo:

$$T[\alpha\gamma_1(t) + \beta\gamma_2(t)] = \alpha T[\gamma_1(t)] + \beta T[\gamma_2(t)] \tag{2.3}$$

Para identificar el sistema viscoelástico lineal, necesitamos expresar cualquier función de deformación como;

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{d\gamma(\tau)}{d\tau} \Theta(t - \tau) d\tau \quad (2.2)$$

donde se supone que  $\gamma(-\infty)=0$ . La sustitución de la ecuación (2.4) en la ecuación (2.2) da como resultado;

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t - \tau) \frac{d\gamma}{d\tau} d\tau \quad (2.5)$$

Dónde:

$$G(t) = T[\Theta(t)] \quad (2.3)$$

La ecuación (2.6) es el principio de superposición de Boltzmann. La función  $G(t)$  representa la respuesta del sistema reológico, que puede determinarse mediante la medición de la respuesta impulsada por la estimulación de la función de paso de unidad. Dado que la deformación se utiliza como estimulación, la dimensión de la función de respuesta  $G(t)$  es la del módulo. Por lo tanto, llamamos módulo de relajación  $G(t)$ .

De manera similar, podemos aplicar el mismo razonamiento al caso de que el esfuerzo es dado y la deformación es medida. Entonces, la superposición de Boltzmann se expresa por,

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t - \tau) \frac{d\sigma}{d\tau} d\tau \quad (2.4)$$

$$J(t) = T^{-1}[\Theta(t)] \quad (2.5)$$

donde la función de respuesta  $J(t)$  se llama creep compliance (Cho, 2016).

La industria, es más propensa a realizar un experimento de cizallamiento oscilatorio. La rotación está configurada para ser un movimiento armónico simple, con desplazamiento de corte:

$$\gamma(t) = \alpha \sin(\omega t) \quad (2.6)$$

donde  $\gamma(t)$  es el corte,  $\omega$  la frecuencia y  $\alpha$  la amplitud. En realidad,  $\alpha$  debe mantenerse pequeño para garantizar que el material se mantenga dentro de su régimen lineal; pero

si estamos tratando con un material viscoelástico lineal ideal,  $\alpha$  puede ser de cualquier tamaño. Por lo tanto la rapidez de corte del fluido,  $\dot{\gamma}(t)$  será;

$$\dot{\gamma}(t) = \alpha\omega \cos(\omega t) \quad (2.7)$$

Supongamos que este movimiento comenzó hace mucho tiempo ( $t \rightarrow \infty$ ). Luego, en el momento  $t$ , el perfil de esfuerzo para un material viscoelástico lineal general se convierte en la ecuación (2.5), reescribiendo y sea  $s = t - \tau$ , obtenemos;

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t - \tau)\dot{\gamma}(\tau)d\tau \quad (2.8)$$

$$\gamma(\tau) = \alpha \sin(\omega\tau) \quad (2.9)$$

$$\dot{\gamma}(\tau) = \alpha\omega \cos(\omega\tau) \quad (2.10)$$

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t - \tau)\alpha\omega \cos(\omega\tau)d\tau \quad (2.11)$$

$$\sigma(t) = \int_0^{\infty} G(s)\alpha\omega \cos(\omega(t - s)) ds \quad (2.12)$$

$$\cos(\omega(t - s)) = R[e^{i\omega(t-s)}] \quad (2.13)$$

$$\sigma(t) = \int_0^{\infty} G(s)\alpha\omega R[e^{i\omega(t-s)}]ds \quad (2.14)$$

$$\sigma(t) = \alpha\omega R \left[ \int_0^{\infty} G(s)e^{i\omega(t-s)} ds \right] \quad (2.15)$$

$$\sigma(t) = \alpha\omega R \left[ e^{i\omega t} \int_0^{\infty} G(s)e^{-i\omega s} ds \right] \quad (2.16)$$

y la integral de la derecha ahora es una transformada de Fourier de un lado. Como no depende de  $t$ , es solo un número complejo. El complejo módulo de corte,  $G^*$ , se define como;

$$G^* = i\omega \int_0^{\infty} G(s)e^{-i\omega s} ds \quad (2.17)$$

y sus partes reales e imaginarias:

$$G^* = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2.18)$$

Se denominan módulo de almacenamiento  $G'(\omega)$  y módulo de pérdida  $G''(\omega)$ .

$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i\text{sen}(\omega t) \quad (2.19)$$

$$\sigma(t) = \alpha\omega R\{([\cos(\omega t) + i\text{sen}(\omega t)])iG^*\} \quad (2.20)$$

$$\sigma(t) = \alpha\omega R\{([\cos(\omega t) + i\text{sen}(\omega t)])(iG'(\omega) - G''(\omega))\} \quad (2.21)$$

$$\sigma(t) = \alpha\omega[\text{sen}(\omega t)G'(\omega) + \cos(\omega t)G''(\omega)] \quad (2.22)$$

$$\sigma(t) = \alpha\omega\text{sen}(\omega t)G'(\omega) + \alpha\omega\cos(\omega t)G''(\omega) \quad (2.23)$$

$$\sigma(t) = \gamma(t)G'(\omega) + \frac{\dot{\gamma}(t)}{\omega}G''(\omega) \quad (2.24)$$

$$G'(\omega) \equiv \omega \int_0^\infty G(t) \sin(\omega t) dt \quad (2.25)$$

$$\bar{\eta}(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \cos(\omega t) dt \quad (2.26)$$

$$G''(\omega) \equiv \omega \bar{\eta}(\omega) \equiv \omega \int_0^\infty G(t) \cos(\omega t) dt \quad (2.27)$$

Tanto  $G''(\omega)$  y  $G'(\omega)$  se denominan módulos dinámicos. Si  $G'(\omega) = 0$ , la ecuación (2.27) es análoga a la ecuación constitutiva de un fluido viscoso. Si  $\bar{\eta}(\omega)=0$ , la ecuación (2.27) es análoga a la ecuación constitutiva de un sólido elástico (Cho, 2016).

Es posible ilustrar el comportamiento del material viscoelástico según el principio de superposición mediante el siguiente ejemplo para el retroceso elástico (retardo) después de la deformación forzada de un cuerpo. Pensar que el historial de deformaciones sea como se muestra en la Figura 2.1: la fuerza externa creó la deformación,  $r_0$ , y luego (muy rápidamente) la misma deformación, pero con el signo opuesto,  $-r_0$ . Cuando la fuerza actuaba durante dos cortos períodos de tiempo, se podría omitir la relajación parcial en la deformación de  $-r_0$  y  $r_0$ . Ahora consideremos que pasa si en el momento A la fuerza externa es removida. Un cuerpo elástico ideal inmediatamente regresaría a su estado inicial, como lo muestra la línea vertical del punto A en la Figura 2.1 a, el comportamiento de un cuerpo viscoelástico es bastante diferente como se ilustra en la línea ABC de la Figura 2.1 b. Al parecer, la forma de las

curvas es bastante extraña, de hecho, ¿por qué la deformación cruza la línea cero y llega al punto B?, la primera parte de esta línea, AB, es el retraso de la segunda deformación,  $-r_0$ , pero la muestra recuerda que la primera deformación fue  $r_0$ , y se esfuerza por restablecerse a un estado determinado por la primera deformación,  $r_0$ . Solo después de esa acción lenta (demorada) se produce un retorno al estado cero. La superposición de las propiedades del polímero no se limita a los efectos de esfuerzos y deformación. Las curvas de relajación tomadas a diferentes temperaturas también se superponen para ampliar el rango de datos a la temperatura de referencia (Malkin & Isayev, 2017).

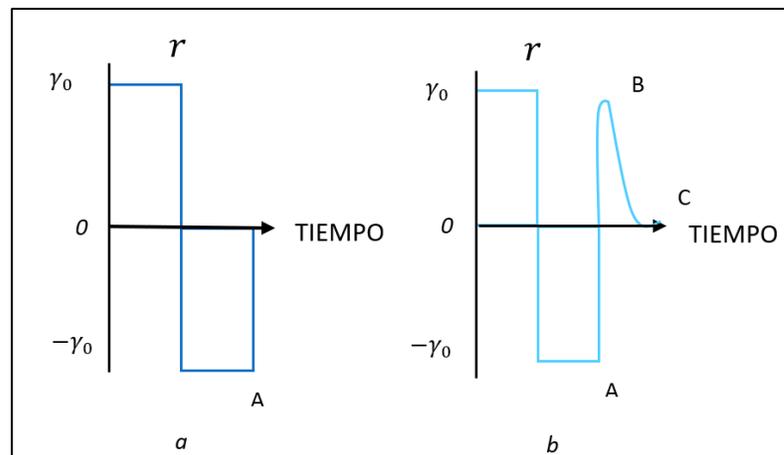


Figura 2.1 A y B. Historial de la deformación creado por una fuerza externa (a) y la reacción posterior (b) de un material viscoelástico después de haber sido removida la fuerza en el punto A. elaboración propia basado en; Malkin, A. Y., & Isayev, A. I. (2017). Rheology: Concepts, Methods, and Applications. deformation history created by external force.

## 2.4 FLUIDO LINEAL DE MAXWELL

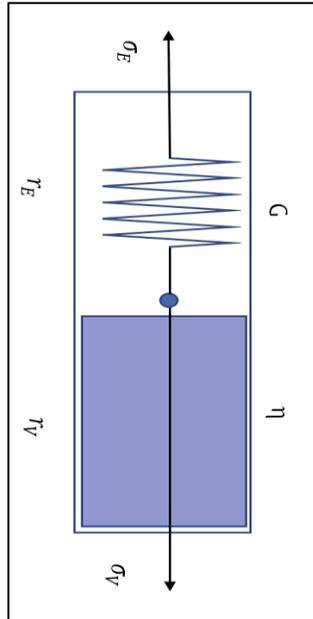


Figura 2.2. Resorte y amortiguador unido en serie. Modelo de Maxwell para un líquido viscoelástico. Elaboración propia, basado en Malkin, A. Y., & Isayev, A. I. (2017). *Rheology: Concepts, Methods, and Applications. A model of the maxwellian viscoelastic liquid.*

La Figura 2.2, muestra el siguiente sistema que se compone de un resorte y un amortiguador unidos en serie. La deformación es aditiva, es decir;

$$r_E + r_V = r \quad (2.28)$$

El esfuerzo es uniforme;

$$\sigma_E = \sigma_V = \sigma \quad (2.29)$$

$$\sigma_V = \eta \dot{\gamma}_V \quad (2.30)$$

$$\sigma_V = \eta \frac{dr_V}{dt} \quad (2.31)$$

$$\sigma_E = G r_E \quad (2.32)$$

Donde el subíndice  $E$  es la contribución elástica del sistema y  $V$  la contribución viscosa,  $G$  es el modulo de Young y  $\eta$  es la viscosidad. Si (2.31) se multiplica por  $\frac{d}{dt}$  se obtiene la siguiente ecuación;

$$\frac{d}{dt}(r_E + r_v = r) \quad (2.33)$$

$$\frac{dr_E}{dt} + \frac{dr_V}{dt} = \frac{dr}{dt} \quad (2.34)$$

$$\frac{\sigma_V}{\eta} = \frac{dr_V}{dt} \quad (2.35)$$

$$\frac{\sigma_E}{G} = r_E \quad (2.36)$$

$$\frac{dr_E}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\sigma_E}{G}\right) \quad (2.37)$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\sigma_E}{G}\right) + \frac{\sigma_V}{\eta} = \frac{dr}{dt} \quad (2.38)$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\sigma}{G}\right) + \frac{\sigma}{\eta} = \frac{dr}{dt} \quad (2.39)$$

$$\frac{d\sigma}{dt}\left(\frac{1}{G}\right) + \frac{\sigma}{\eta} = \frac{dr}{dt} \quad (2.40)$$

$$\eta\left(\frac{d\sigma}{dt}\left(\frac{1}{G}\right) + \frac{\sigma}{\eta} = \frac{dr}{dt}\right) \quad (2.41)$$

$$\frac{d\sigma}{dt}\left(\frac{\eta}{G}\right) + \sigma = \eta\frac{dr}{dt} \quad (2.42)$$

$$\frac{d\sigma}{dt}\lambda + \sigma(t) = \eta\dot{r}(t) \quad (2.43)$$

Donde,  $\lambda = \frac{\eta}{G}$ , es el tiempo de relajación de Maxwell, el cual es característico de cada material. La ecuación anterior es la ecuación constitutiva de un fluido de Maxwell, una ecuación que relaciona el esfuerzo con la deformación. Esta línea de aplicación de la teoría de la viscoelasticidad está restringida por el requisito de linealidad, ya que, en la actualidad, ninguna teoría no lineal de la viscoelasticidad se trata como una base sólida para una predicción a largo plazo del comportamiento de materiales reales o ajustados

a los datos experimentales empíricos. Dentro de los límites del comportamiento viscoelástico lineal, el problema de cálculo de respuestas a cargas arbitrarias se resuelve completamente mediante el principio de superposición de Boltzmann (Malkin A. Y., 2012).

De la ecuación (2.46) obtenemos la siguiente función de transferencia  $\frac{\sigma(t)}{\dot{r}(t)} = \eta(t)$ ;

$$\sigma(t) \left[ \lambda \frac{d}{dt} + 1 \right] = \eta \dot{r}(t) \quad (2.44)$$

$$\frac{\sigma(t)}{\dot{r}(t)} \left[ \lambda \frac{d}{dt} + 1 \right] = \eta \quad (2.45)$$

$$\frac{\sigma(t)}{\dot{r}(t)} = \frac{\eta}{\left[ \lambda \frac{d}{dt} + 1 \right]} \quad (2.46)$$

$$\frac{\sigma(t)}{\dot{r}(t)} = \eta(t) \quad (2.47)$$

$$\eta(t) = \frac{\eta}{\left[ \lambda \frac{d}{dt} + 1 \right]} \quad (2.48)$$

Aplicando el operador de la transformada de Fourier a la ecuación

$$\mathcal{F}[\eta(t)] = \mathcal{F} \left[ \frac{\eta}{\left[ \lambda \frac{d}{dt} + 1 \right]} \right] \quad (2.49)$$

$$\bar{\eta}(\omega) = \frac{\eta}{[\lambda i \omega + 1]} \quad (2.50)$$

$$\bar{\eta}(\omega) = \frac{\eta}{\lambda i \omega + 1} \left( \frac{1 - \lambda i \omega}{1 - \lambda i \omega} \right) \quad (2.51)$$

$$\bar{\eta}(\omega) = \frac{\eta(1 - \lambda i \omega)}{1 - (\lambda i \omega)^2} \quad (2.52)$$

$$\bar{\eta}(\omega) = \frac{\eta(1 - \lambda i \omega)}{1 + (\lambda \omega)^2} \quad (2.53)$$

$$\bar{\eta}(\omega) = \frac{\eta - \eta \lambda i \omega}{1 + (\lambda \omega)^2} \quad (2.54)$$

$$\bar{\eta}(\omega) = \eta_R - \eta_I = \frac{\eta}{1 + (\lambda\omega)^2} - i \frac{\eta\lambda\omega}{1 + (\lambda\omega)^2} \quad (2.55)$$

$$G^*(\omega) = \bar{\eta}(\omega)i\omega = \frac{\eta i\omega}{1 + (\lambda\omega)^2} + \frac{\eta\lambda\omega^2}{1 + (\lambda\omega)^2} \quad (2.56)$$

$$G^*(\omega) = \bar{\eta}(\omega)i\omega = \frac{\eta\lambda\omega^2}{1 + (\lambda\omega)^2} + i \frac{\eta\omega}{1 + (\lambda\omega)^2} \quad (2.57)$$

$$\frac{\eta}{G} = \lambda \quad (2.58)$$

$$\eta = \lambda G \quad (2.59)$$

$$G^*(\omega) = \frac{\lambda G \lambda \omega^2}{1 + (\lambda\omega)^2} + i \frac{\lambda G \omega}{1 + (\lambda\omega)^2} \quad (2.60)$$

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = \frac{\lambda G \lambda \omega^2}{1 + (\lambda\omega)^2} + i \frac{\lambda G \omega}{1 + (\lambda\omega)^2} \quad (2.61)$$

$$G'(\omega) = \frac{G(\lambda\omega)^2}{1 + (\lambda\omega)^2} \quad (2.62)$$

$$G''(\omega) = \frac{G(\lambda\omega)}{1 + (\lambda\omega)^2} \quad (2.63)$$

Donde,  $G^*$  es el módulo dinámico o complejo el cual esta conformado por la parte real  $G'(\omega)$  y la parte imaginaria  $G''(\omega)$ , representa esfuerzos que cambian en fase y fuera de fase junto con la deformación. Los materiales complejos generalmente muestran una respuesta que contiene contribuciones tanto en fase como fuera de fase,  $G'(\omega)$  es el módulo de almacenamiento o modulo elástico que caracteriza el comportamiento de tipo sólido, mientras que  $G''(\omega)$  es el módulo de pérdida que tiene en cuenta las contribuciones de tipo fluido o modulo viscoso. Para valores de deformación suficientemente pequeños, estas funciones se refieren como módulos viscoelásticos lineales. En el límite de un sólido de Hookeano o un líquido de Newton, los valores para los módulos son:

Solido Hookeano;  $G'(\omega) = G$   $G''(\omega) = 0$

Líquido Newtoniano;  $G'(\omega) = 0$   $G''(\omega) = \mu\omega$

Si  $G''(\omega) > G'(\omega)$  se trata de un líquido viscoelástico.

Si  $G'(\omega) > G''(\omega)$  se trata de un sólido viscoelástico.

Si  $G'(\omega) = G''(\omega)$  comportamiento viscoelástico que exhibe un 50% su contribución viscosa y 50% su contribución elástica (Brummer, 2006).

## 2.5 PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN-TIEMPO-TEMPERATURA

Existe una equivalencia de los efectos del tiempo y la temperatura sobre las propiedades reológicas de los materiales viscoelásticos. A bajas temperaturas, un material se comportará de la misma manera que a alta frecuencia, y a una temperatura elevada el material se comportará como lo haría frecuencias bajas. En experimentos reales o en la práctica tecnológica, la dependencia de la frecuencia del módulo elástico puede medirse en intervalos de frecuencia limitados debido a las limitaciones de las técnicas experimentales, al rango que va de la frecuencia de  $\omega_1$  a  $\omega_2$  a veces llamado como ventana experimental, las cuales se pueden realizar mediciones a las diferentes temperaturas (Malkin & Isayev, 2017).

Los datos experimentales de un polímero con alta masa molecular son presentados por un conjunto de curvas isotérmicas como se muestra en la Figura 2.3 a, cada curva puede extenderse más allá del rango de la misma, en este enfoque se supone que cada curva se desplaza a lo largo de la escala de la frecuencia y la distancia entre cada una de las curvas depende de la temperatura. Sobre la base de este concepto, las curvas iniciales (experimentales) pueden superponerse desplazando todas las curvas a una elegida arbitrariamente como la curva de referencia como se muestra en la Figura 2.3 b. La curva reducida (o maestra) resultante, como se aprecia en la Figura 2.3 c, tiene la misma forma en todo el rango de temperatura, ya que, al cambiar la temperatura de reducción, o la temperatura de referencia, se produce un desplazamiento de la curva a lo largo de la escala  $\log \omega$ . La dependencia de la temperatura de este desplazamiento se expresa mediante la función,  $\log a_T(t)$ , así como también de  $\log b_T(t)$ . Los datos en un rango de temperaturas en rangos de frecuencia moderados se pueden recopilar y organizar para predecir el comportamiento en un rango de frecuencia más amplio que el conseguido en las pruebas prácticas. Se debe de considerar que las frecuencias muy bajas pueden tomar días o semanas para las mediciones, y las frecuencias ultra altas no se pueden medir con los instrumentos existentes (Malkin A. Y., 2012).

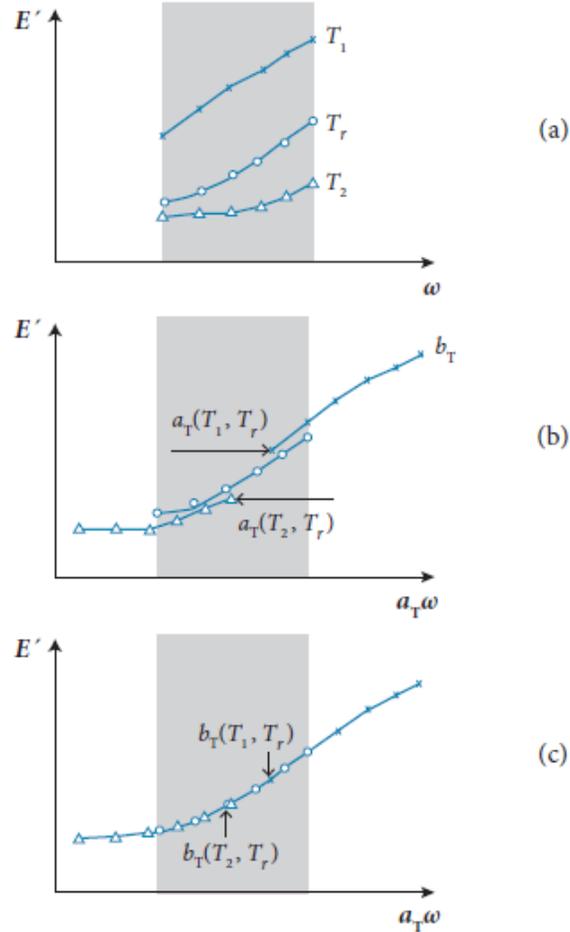


Figura 2.3. (a) Isotermas del módulo de almacenamiento en el rango de frecuencia medible a temperaturas  $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_r$ , con  $T_1 < T_r < T_2$ ; (b) Isotermas del módulo de almacenamiento después de la aplicación de los factores de cambio horizontal, tomando  $T_r$  como la temperatura de referencia; (c) Isotermas del módulo de almacenamiento después de la aplicación de factores de cambio tanto horizontales como verticales, tomando  $T_r$  como la temperatura de referencia. Ahmed B.(2012) Applicability of time-temperature superposition principle.

Las curvas maestras pueden ser particularmente útiles para comprender el comportamiento reológico de un polímero. El proceso de superposición separa las dos variables principales, el tiempo y la temperatura, de las que dependen las propiedades viscoelásticas, que expresan las propiedades en términos de una sola función para cada una.

Cuando los datos viscoelásticos medidos a una temperatura diferente de la temperatura de referencia se representan en función de la frecuencia o el tiempo en una escala logarítmica doble, los desplazamientos horizontal y vertical de los datos a los de la temperatura de referencia dan una sola curva superpuesta llamada curva maestra. Esta superposición de datos viscoelásticos se denomina principio de superposición tiempo-temperatura (TTS). Se puede aplicar TTSP para generar una curva maestra que puede predecir el comportamiento a una temperatura de referencia que abarca muchas décadas de tiempo o frecuencia. Los materiales para los cuales es aplicable esta técnica se llaman termo-reológicamente simples. La curva reducida contiene mayor información que la curva inicial obtenida a una sola temperatura, es un método para presentar datos experimentales tomados a diferentes temperaturas, pero con una frecuencia (tiempo) estrecha dentro de la ventana experimental. El método de variables reducidas ayuda a sobrepasar las capacidades y mediciones del dispositivo. La frecuencia (o tiempo) depende de cualquier función viscoelástica que puede ser obtenida para un rango amplio, de comienzo la aplicación del método de variables reducidas, fue reconocer que el desplazamiento viscoelástico de las curvas se basa en el concepto de que la misma temperatura depende de todo tiempo de relajación del material (Malkin & Isayev, 2017).

La relación TTS se puede utilizar para todos los puntos de datos de parámetros que dependen de un tiempo de relajación o de retardo, respectivamente. En otras palabras: utilizando el factor de corrimiento horizontal  $a_T$ , los puntos de datos individuales o incluso las curvas de función completas se pueden desplazar en un diagrama en paralelo al eje x si la frecuencia o el tiempo se presentan en este eje. Esto significa que una curva que se midió a una cierta temperatura  $T$  puede cambiarse, por ejemplo, a otra curva que se obtuvo a la temperatura de referencia  $T_{ref}$  que fue seleccionada previamente por el usuario. Sin embargo, el usuario siempre debe ser realista al estimar los valores límite inferior y superior para obtener datos útiles después de todo. (Mezger, 2014).

## 2.6 DEPENDENCIA DE LOS PARÁMETROS VISCOELÁSTICOS RESPECTO A LA TEMPERATURA

Los módulos elástico y viscoso de un determinado polímero al que se ha sometido a una deformación oscilatoria, de frecuencia  $\omega$ , se pueden calcular mediante las siguientes expresiones:

$$G'(\omega, T) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{(\omega \lambda_p)^2}{1 + (\omega \lambda_p)^2} \quad (2.64)$$

$$G''(\omega, T) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega \lambda_p}{1 + (\omega \lambda_p)^2} \quad (2.65)$$

donde  $M$  es el peso molecular del polímero,  $T$  es la temperatura absoluta,  $\rho$  la densidad del polímero,  $R$  la constante de los gases ideales,  $N$  el número de subunidades consideradas en el polímero y  $\lambda_p$  el tiempo de relajación, consideremos los módulos elástico y viscoso a dos temperaturas ( $T_0, T_1$ );

$$G'_0 = \frac{\rho_0 RT_0}{M} \sum_{p=1}^N \frac{(\omega_0 \lambda_{p0})^2}{1 + (\omega_0 \lambda_{p0})^2} \quad (2.66)$$

$$G'_1 = \frac{\rho_1 RT_1}{M} \sum_{p=1}^N \frac{(\omega_1 \lambda_{p1})^2}{1 + (\omega_1 \lambda_{p1})^2} \quad (2.67)$$

$$G''_0 = \frac{\rho_0 RT_0}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0 \lambda_{p0}}{1 + (\omega_0 \lambda_{p0})^2} \quad (2.68)$$

$$G''_1 = \frac{\rho_1 RT_1}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_1 \lambda_{p1}}{1 + (\omega_1 \lambda_{p1})^2} \quad (2.69)$$

del principio de superposición es posible establecer que un cambio en la temperatura produce la misma modificación en toda la distribución de tiempos de relajación, de forma que todos los tiempos correspondientes a una distribución obtenida a una

temperatura ( $T_1$ ) se relacionan con los tiempos correspondientes a los de otra distribución obtenida a otra temperatura ( $T_0$ ) mediante la ecuación:

$$a_T = \frac{\lambda_{p0}}{\lambda_{p1}} \quad (2.70)$$

$$\lambda_{p1} a_T = \lambda_{p0} \quad (2.71)$$

$$\omega_1 = a_T \omega_0 \quad (2.72)$$

Sustituyendo (2.74) y (2.75) en (2.69) y (2.70);

$$G'_0 = \frac{\rho_0 R T_0}{M} \sum_{p=1}^N \frac{(\omega_0 \lambda_{p1} a_T)^2}{1 + (\omega_0 \lambda_{p1} a_T)^2} \quad (2.73)$$

$$G'_1 = \frac{\rho_1 R T_1}{M} \sum_{p=1}^N \frac{(\omega_0 \lambda_{p1} a_T)^2}{1 + (\omega_0 \lambda_{p1} a_T)^2} \quad (2.74)$$

$$\frac{M}{\rho_1 R T_1} G'_1 = \sum_{p=1}^N \frac{(\omega_0 \lambda_{p1} a_T)^2}{1 + (\omega_0 \lambda_{p1} a_T)^2} \quad (2.75)$$

$$G'_0 = \frac{\rho_0 R T_0}{M} \left[ \frac{M}{\rho_1 R T_1} G'_1 \right] \quad (2.76)$$

$$G'_0 \frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} = G'_1 \quad (2.77)$$

$$G''_0 \frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} = G''_1 \quad (2.78)$$

Por otra parte, si se escogen dos temperaturas bastante cercanas (en escala absoluta), de forma que se cumple aproximadamente:

$$\frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} \cong 1 \quad (2.79)$$

$$G'_0 \cong G'_1 \quad (2.80)$$

$$G''_0 \cong G''_1 \quad (2.81)$$

Como se observa en las ecuaciones (2.83) y (2.84), independientemente del factor  $a_T$ , aplicado a las frecuencias, para dos temperaturas bastante próximas no es necesario aplicar ninguna corrección a los módulos (García Quesada, 2008).

## 2.7 DEPENDENCIA DEL FACTOR DE CORRIMIENTO $a_T$ CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

Un aumento en la temperatura acelera el movimiento molecular, llevando al sistema más rápidamente al equilibrio o al equilibrio aparente y acelerando todos los tipos de procesos viscoelásticos. El tiempo y la temperatura afectan a la viscoelasticidad solamente a través del producto de  $a_T$  y del tiempo real. A pesar de la marcada dependencia sobre la estructura molecular de la relación entre  $a_T$  y la temperatura absoluta, se han obtenido relaciones empíricas casi generales expresando la temperatura en términos de su temperatura de transición vítrea  $T_g$  o alguna temperatura de referencia equivalente. Entre estas relaciones esta la ecuación de Williams-Landel-Ferry (Billmeyer, 1975).

Antes de la publicación de la ecuación de Williams-Landel-Ferry (ecuación de WLF) (Williams et al. 1955), ha habido varios informes sobre la superposición de datos viscoelásticos (Tobolsky y McLoughlin 1952; Ferry 1950; Ferry et al. 1953; Leaderman et al. 1954). Dado que el cambio de desplazamiento depende de la temperatura, los factores de desplazamiento horizontal y vertical se indican con  $a_T$  y  $b_T$  respectivamente. Del mismo modo, el principio de TTS también es válido para el módulo de relajación;

$$G(t, T) = b_T G\left(\frac{t}{a_T}, T_{ref}\right) \quad (2.82)$$

$$G'(\omega, T) = b_T G'(a_T \omega, T_{ref}) \quad (2.83)$$

$$G''(\omega, T) = b_T G''(a_T \omega, T_{ref}) \quad (2.84)$$

$$\eta_0(T) = a_T b_T \eta_0(T_{ref}) \quad (2.85)$$

La ecuación (2.88) implica que, si podemos medir la viscosidad de cizallamiento cero y el cumplimiento del estado estacionario a varias temperaturas, podemos determinar la dependencia de la temperatura de los factores de desplazamiento  $a_T$  y  $b_T$ . Comparado

con la teoría molecular (Ferry 1980), el factor de desplazamiento vertical  $b_T$  se considera como;

$$b_T = \frac{\rho_{ref} T_{ref}}{\rho T} \quad (2.86)$$

$$a_T \approx \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_{ref})} \quad (2.87)$$

En el estado vítreo no tiene lugar el movimiento molecular a gran escala. Más bien los átomos pequeños y grupos de átomos se mueven contra las restricciones de las fuerzas de enlaces secundarios, muy parecido a como los átomos vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio en un retículo cristalino, en que el estado vítreo no tiene la regularidad del estado cristalino. La transición vítrea corresponde al comienzo tipo líquido de segmentos mucho más largos de las moléculas, característico del estado caucho. Este movimiento requiere más volumen libre de los desplazamientos de corto alcance de los átomos en el estado vítreo. El aumento en el volumen libre relativo con el aumento de temperatura por encima de  $T_g$  conduce al mayor coeficiente de expansión de volumen observado en esta región. Un examen teórico (Gibbs 1956; DiMarzio 1958, 1959) de la dependencia, con la temperatura, del número de conformaciones disponible para la molécula de polímero, nos conduce al siguiente razonamiento: dado que la cadena completamente extendida es la conformación de energía mínima tiende a ser adoptada más frecuentemente al descender la temperatura, en consecuencia, las moléculas se estiran, disminuyendo el volumen libre. La transición vítrea (observada a tiempo infinito) o alternativamente, al comienzo de la cristalización cuando sea posible-se toma como el punto en donde el número de conformaciones posibles de la fase amorfa decrece abruptamente hacia uno (Billmeyer, 1975).

Es importante conocer la forma matemática del factor de corrimiento horizontal  $a_T$ , Williams (1955) adoptó el modelo de viscosidad de Doolittle (1951) que es un modelo fenomenológico de la viscosidad. Doolittle asumió que el logaritmo de la viscosidad del material vítreo es recíprocamente proporcional a la fracción de volumen libre  $f$ .

$$\eta(T) = A \exp\left(\frac{B}{f}\right) \quad (2.88)$$

Doolittle asumió además que la fracción de volumen libre tiene una dependencia lineal respecto a la temperatura de la siguiente manera:

$$f = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad T > T_g \quad (2.89)$$

Donde  $f_g$  es la fracción de volumen libre,  $T_g$  temperatura transición vítrea y  $\alpha_f$  coeficiente de expansión. Aplicando la ecuación (2.92) a la ecuación (2.91);

$$\log \left( \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \right) = \log a_T \quad (2.90)$$

$$\log \eta(T) = \log A + B \left( \frac{1}{f} \right) \quad (2.91)$$

$$\log \eta(T) = \log A + B \left( \frac{1}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} \right) \quad (2.92)$$

$$\log \eta(T_g) = \log A + B \left( \frac{1}{f_g + \alpha_f(T_g - T_g)} \right) \quad (2.96)$$

$$\log \eta(T_g) - B \left( \frac{1}{f_g} \right) = \log A \quad (2.97)$$

$$\log \eta(T) = \log \eta(T_g) - B \left( \frac{1}{f_g} \right) + B \left( \frac{1}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} \right) \quad (2.98)$$

$$\log a_T = -B \left( \frac{1}{f_g} \right) + B \left( \frac{1}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} \right) \quad (2.99)$$

$$\log a_T = \left( \frac{-B}{f_g} \right) + \left( \frac{B}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} \right) \quad (2.100)$$

$$\log a_T = \left( \frac{-B}{f_g} \right) \left( 1 - \frac{f_g}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} \right) \quad (2.101)$$

$$\log a_T = \left( \frac{-B}{f_g} \right) \left( 1 - \frac{f_g}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} \right) \quad (2.102)$$

$$\log a_T = \left( \frac{-B}{f_g} \right) \left( \frac{f_g + \alpha_f(T - T_g)}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} - \frac{f_g}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} \right) \quad (2.103)$$

$$\log a_T = \left(\frac{-B}{f_g}\right) \left(\frac{f_g - f_g + \alpha_f(T - T_g)}{f_g + \alpha_f(T - T_g)}\right) \quad (2.104)$$

$$\log a_T = \left(\frac{-B}{f_g}\right) \left(\frac{\alpha_f(T - T_g)}{\left[\frac{f_g}{\alpha_f} + (T - T_g)\right] \alpha_f}\right) \quad (2.105)$$

$$\log a_T = \frac{-\left(\frac{B}{f_g}\right)(T - T_g)}{\left(\frac{f_g}{\alpha_f}\right) + (T - T_g)} \quad (2.106)$$

$$\left(\frac{B}{f_g}\right) = c_1 \quad (2.107)$$

$$\left(\frac{f_g}{\alpha_f}\right) = c_2 \quad (2.108)$$

$$\log a_T = \frac{-c_1(T - T_g)}{c_2 + (T - T_g)} \quad (2.109)$$

Da como resultado la ecuación de William-Lander-Ferry (2.109). La ecuación W-L-F proporciona solo una expresión matemática de la dependencia de la temperatura del factor de cambio horizontal.

El modelo más popular que representa la dependencia de la viscosidad respecto a la temperatura podría ser;

$$\eta(T) = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.110)$$

donde  $A$  es el factor frontal,  $E$  es la energía de activación,  $R$  es la constante del gas y  $T$  es la temperatura absoluta. Para los fluidos de bajo peso molecular la ecuación (2.110), muestra la dependencia de la viscosidad respecto a la temperatura, esta ecuación fue establecida por primera vez por Eyring (1936) de la noción de la velocidad de reacción absoluta. De la ecuación (2.110), el modelo de un parámetro para el factor de corrimiento horizontal está dado por;

$$\log a_T = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (2.111)$$

la ecuación (2.111) es conocida como la ecuación de Arrhenius. Donde la temperatura absoluta debe usarse en la ecuación (2.111), mientras que la temperatura en la escala Celsius puede usarse en la ecuación de W-L-F. Se sabe que la ecuación W-L-F puede describir muy bien el factor de cambio horizontal para un amplio rango de temperaturas, por lo tanto, se puede decir que la ecuación de Arrhenius es aplicable a temperaturas mucho más altas que la temperatura de transición vítrea  $T_g$  (Cho, 2016).

La ecuación de Arrhenius está basada en suponer al líquido una estructura de retículo, que contiene algunos lugares sin ocupar o huecos. Estos huecos se mueven al azar a través del líquido al ser ocupados y creados de nuevo por moléculas que saltan de un hueco al otro. Bajo el efecto de una tensión aplicada, la probabilidad de tales saltos es mayor en la dirección que reduce la tensión. Si cada salto se realiza sobrepasando una barrera de energía de altura  $E$ , la teoría conduce a la ecuación (2.110). La energía de activación  $E$  se supone que está relacionada con el calor latente de vaporización del líquido, ya que la separación de una molécula del medio externo de sus vecindades forma parte de ambos procesos. Dicha relación realmente se encuentra, y se toma como prueba de que la partícula que se mueve en sitio es probablemente una molécula individual (Billmeyer, 1975).

## 2.8 PRUEBAS REOLÓGICAS

### 2.8.1 PRUEBA DE FLUJO OSCILATORIO

Las pruebas dinámicas de flujo oscilatorio se realizan sometiendo un material a una deformación sinusoidal y midiendo la respuesta mecánica resultante en función del tiempo, son comunes en la reología y se han utilizado para investigar una amplia gama de fluidos complejos y de materia blanda que incluyen fundidos y soluciones de polímeros, copolímeros de bloque, macromoléculas biológicas, polielectrolitos, surfactantes, suspensiones, emulsiones y más. Más específicamente, las pruebas de Small Amplitude Oscillatory Shear (SAOS), se han convertido en el método canónico para sondear las propiedades viscoelásticas lineales de fluidos complejos debido a los sólidos antecedentes teóricos y la facilidad de implementación de protocolos de prueba adecuados. Sin embargo, en la mayoría de las operaciones de procesamiento, las deformaciones pueden ser grandes y rápidas: por lo tanto, las propiedades no lineales del material son las que controlan la respuesta del sistema. Por lo tanto, una caracterización completa de la muestra requiere protocolos de prueba no lineales bien definidos. En consecuencia, ha habido una reciente renovación de interés en la explotación de las pruebas Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS), para investigar y cuantificar el comportamiento viscoelástico no lineal de los fluidos complejos. Las definiciones de los módulos viscoelásticos lineales  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  se basan inherentemente en el supuesto de que la respuesta al esfuerzo es puramente sinusoidal (lineal). Sin embargo, una respuesta al esfuerzo no lineal no es una senoide perfecta y, por lo tanto, los módulos viscoelásticos no están definidos de forma única; Se necesitan otros métodos para cuantificar la respuesta del material no lineal bajo la deformación LAOS (Mezger,2014).

### 2.8.2 PRUEBA DE RELAJACIÓN DE ESFUERZOS

El módulo de relajación se puede determinar experimentalmente mediante el uso de la deformación de  $\gamma(t) = \gamma_0\theta(t)$ . Este experimento se llama prueba de relajación de esfuerzos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la ecuación (2.5) es válida para cualquier deformación, aunque el módulo de relajación está determinado por la deformación. La prueba de relajación de esfuerzos, consiste en la aplicación de una velocidad de deformación en cizalla a la muestra, mantener una determinada deformación en cizalla y estudiar la variación del esfuerzo de cizalla necesaria en función del tiempo (Mezger,2014).

## 2.9 CRITERIO DE WINTER Y CHAMBON

Un aspecto particular que es de gran interés conocer es el límite cuando la solución cambia de un estado líquido, donde los polímeros son libres de difundirse a un medio sólido, a uno donde los polímeros atrapan el solvente. La transición de un estado a otro puede suceder repentinamente.

Winter y Chambon investigaron la reacción de enlace final de las cadenas de polidimetilsiloxano (PDMS). Utilizando el procedimiento de superposición de tiempo-temperatura, pudieron reconstruir espectros mecánicos en un rango muy amplio de frecuencias, lejos de la temperatura de transición vítrea. Observaron que los espectros del módulo de almacenamiento  $G'$  y el módulo de pérdida  $G''$  del sistema que estudiaron exhiben, un comportamiento de ley de potencia en el dominio de la frecuencia. Propusieron definir el punto de gel por las siguientes propiedades:

$$G'(\omega) \approx \omega^n \quad 0 < \omega < \infty \quad (2.112)$$

$$G''(\omega) \approx \omega^m \quad 0 < \omega < \infty \quad (2.113)$$

La relación Kramers-Kronig requiere que los dos exponentes  $n$  y  $m$  sean iguales, por lo que los módulos elástico y viscoso están dados por:

$$G'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\tan\left(\frac{n\pi}{2}\right)} = \frac{G''(\omega)}{\tan\delta(\omega)} \quad (2.114)$$

Siendo la relación independiente de la frecuencia,  $\tan\delta(\omega)$  es independiente de la frecuencia, el cual puede presentar alguno de los tres casos:

$$n > \frac{1}{2} \quad G'' > G' \quad (2.115)$$

$$n < \frac{1}{2} \quad G' > G'' \quad (2.116)$$

$$n = \frac{1}{2} \quad G' = G'' \quad (2.117)$$

En el caso particular en el que  $n = \frac{1}{2}$ ,  $G' = G''$ , el punto de gel se localiza fácilmente mediante mediciones a una sola frecuencia. Este fue el caso cuando investigaron muestras con estequiometría apropiadamente equilibrada.

Para  $n = m$ , el módulo de relajación  $G(t)$  de la solución muestra dependencia del tiempo, con una ley de potencia de pendiente  $-n$ :

$$G(t) = St^{-n} \tag{2.118}$$

Donde  $n$  es el exponente de relajación  $n$ , la fuerza de gel y el tiempo es el tiempo transcurrido en el espectro de relajación.

Los autores excluyen el límite de alta frecuencia, donde el material se comporta como un sistema vítreo, de su análisis. La viscosidad en estado estacionario  $\mu_0$  se puede calcular a partir de la dependencia del tiempo del módulo de relajación  $G(t)$ : se puede demostrar que, para cualquier exponente  $n < 1$ , la viscosidad diverge al infinito y el módulo de equilibrio en el tiempo infinito decae a cero para  $n > 0$ . La solución es muy viscosa, pero aún no es elástica en el punto definido por las ecuaciones (2.112) y (2.113). Los autores comentaron que un sistema que exhibe un comportamiento de ley de potencia exhibe los "atributos clásicos" de un gel. Durante la gelificación, se forman grupos cada vez más grandes que modifican la viscosidad de la solución, hasta que se crea un grupo infinito y la solución comienza a exhibir una elasticidad finita a frecuencia cero. En un momento particular, ambos módulos viscoso y elástico ( $G', G''$ ) medidos en el régimen lineal exhiben dependencias de la ley de potencia en el dominio de la frecuencia (Djabourov, Nishinari, & Ross-Murphy, 2013).



# **CAPÍTULO 3**

## **DESARROLLO**

### **EXPERIMENTAL**

### 3.1 MATERIALES

- Kappa-Carragenina grado alimenticio (Sigma®) P.M. 401,32 g/mol.
- Balanza analítica.
- Espátulas.
- Agitadores magnéticos.
- Vasos de precipitados de 50mL.
- Agua desionizada.
- Parrilla con agitación y medición de temperatura.
- Reómetro AR-G2 de esfuerzos controlados TA Instruments.
- Geometría de platos paralelos rugosos.

### 3.2 METODOLOGÍA

Las soluciones se prepararon a distintas concentraciones, tomadas a diferentes temperaturas como lo muestra la Tabla 1, agregando lentamente 25mL de agua desionizada, logrando una homogeneidad de cada sistema de Kappa-Carragenina en un intervalo de temperatura de 35-40°C con agitación constante (300 rpm). Las soluciones presentaron un pH de 5.8, este valor de pH permaneció constante.

Finalmente, las soluciones se dejaron reposar durante 24 horas en refrigeración (5°C).

Concentración (%p/p)	Temperatura				
1%	5°c	10°c	25°c	37°c	-
2%	5°c	10°c	25°c	37°c	45°c
3%	5°c	10°c	25°c	37°c	45°c
4%	5°c	10°c	25°c	37°c	45°c

Tabla 1. Preparación de los sistemas de Kappa-Carragenina a diferentes concentraciones y temperaturas

### 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Se utilizó el Reómetro AR-G2 de esfuerzos controlados TA Instruments, la geometría de platos paralelos rugosos, así como también el software TA Rheology Advantage versión 4.5.1, con el cual se determinaron las funciones del módulo de almacenamiento dinámico  $G'$  y el módulo de pérdida dinámico  $G''$  a diferentes frecuencias. Las pruebas reométricas fueron las siguientes.

#### 3.3.1 PRUEBA DE BARRIDO DE DEFORMACIÓN

Mediante esta prueba se determinó la zona de viscoelasticidad lineal de cada sistema a una frecuencia fija (1, 10 y 100 Hz), siguiendo la evolución de la deformación para obtener el intervalo de porcentaje de deformación adecuado, tal que  $G'$  y  $G''$  sean independientes del porcentaje de deformación para su uso en las pruebas de flujo oscilatorio.

#### 3.3.2 PRUEBA DE FLUJO OSCILATORIO

Consistió en someter cada uno de los sistemas de estudio a una deformación sinusoidal dentro de la zona de viscoelasticidad lineal, siguiendo la evolución de los módulos viscoso( $G''$ ) y elástico ( $G'$ ) en función de la frecuencia. Aplicando una deformación sinusoidal, la cual puede expresarse en forma matemática como;

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \tag{3.1}$$

donde,  $\gamma_0$  es la amplitud de la onda de deformación y  $\omega$  es la frecuencia de oscilación. Por otro lado, la respuesta a esa deformación corresponde un esfuerzo resultante, expresado matemáticamente como;

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \tag{3.2}$$

donde,  $\delta$  es el ángulo de fase.

### 3.3.3 PRUEBA DE RELAJACIÓN DE ESFUERZOS

En esta prueba, cada sistema se sometió a una deformación relativa de cierta magnitud dependiendo del hidrocóide, y se registró el esfuerzo resultante. Cuando el módulo de relajación es sólo función del tiempo el comportamiento resultante se denomina viscoelástico lineal.

### 3.3.4 TRANSFORMADA DE FOURIER

Se obtuvo una respuesta de frecuencia de la Transformada de Fourier (FT) a partir de las curvas de relajación y se comparó con los datos oscilatorios lineales. Los resultados se modelaron mediante una ecuación reológica usada con anterioridad en trabajos de investigación en el Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM en polímeros, que explica la dinámica de formación-destrucción de la estructura. Al aplicar el operador de la transformada de Fourier permite cambiar el dominio de una función conocida  $f(t)$  que está en el dominio del tiempo, transformándola en una función  $\mathcal{F}(\omega)$  en el dominio de la frecuencia angular:

$$\mathcal{F}[f(t)] = \mathcal{F}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-j\omega t} dt \quad (3.3)$$

### 3.4 DIAGRAMA DE BLOQUES DE LA METODOLOGÍA

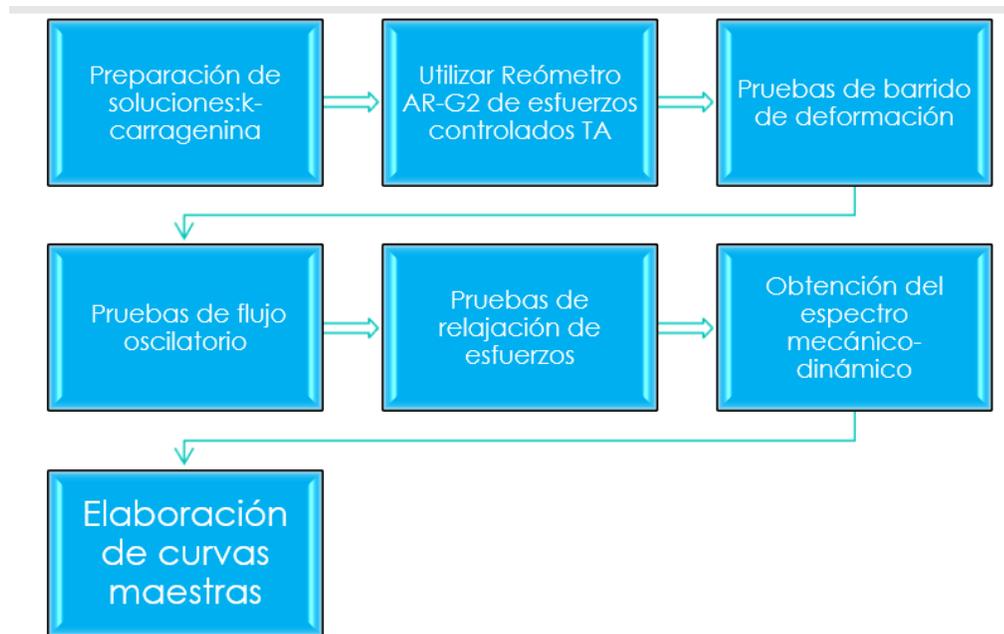
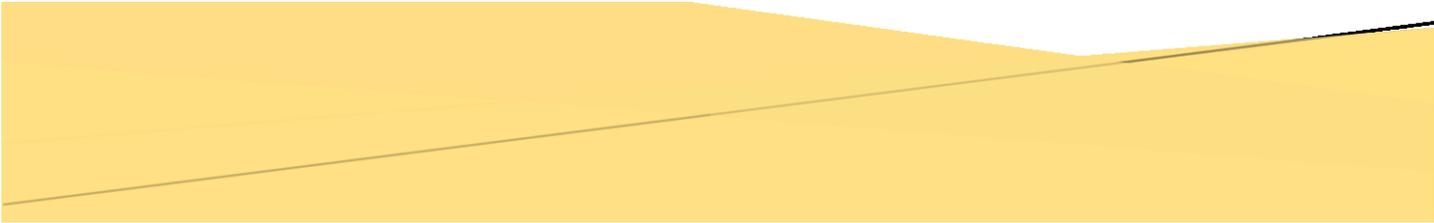


Figura 3.1 Diagrama de Bloque de metodología.



# **CAPÍTULO 4**

# **RESULTADOS**

## 4.1 APLICACIÓN DEL PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN TIEMPO TEMPERATURA

Mediante el uso de las pruebas reométricas como fueron: flujo oscilatorio y relajación de esfuerzos, se obtuvieron los espectros de las pruebas de flujo oscilatorio, posteriormente los espectros de las pruebas de relajación de esfuerzos, los cuales fueron transformadas al dominio de la frecuencia. Obteniendo así las funciones del módulo de almacenamiento dinámico  $G'$  y el módulo de pérdida dinámico  $G''$  a diferentes frecuencias, de las soluciones de Kappa-Carragenina.

La figura 4.1.1 muestra los espectros de las pruebas de flujo oscilatorio, la figura 4.1.2 los espectros de las pruebas de relajación, ambas figuras a la concentración de 4% con una temperatura de 5°C, donde se grafica en escala logarítmica el módulo de almacenamiento  $G'$  (Pa) que caracteriza el comportamiento de tipo sólido, y el módulo de pérdida  $G''$  (Pa) que cuenta las contribuciones de tipo fluido del sistema contra la frecuencia angular, que es la manera más empleada para graficar las funciones viscoelásticas de un sistema.

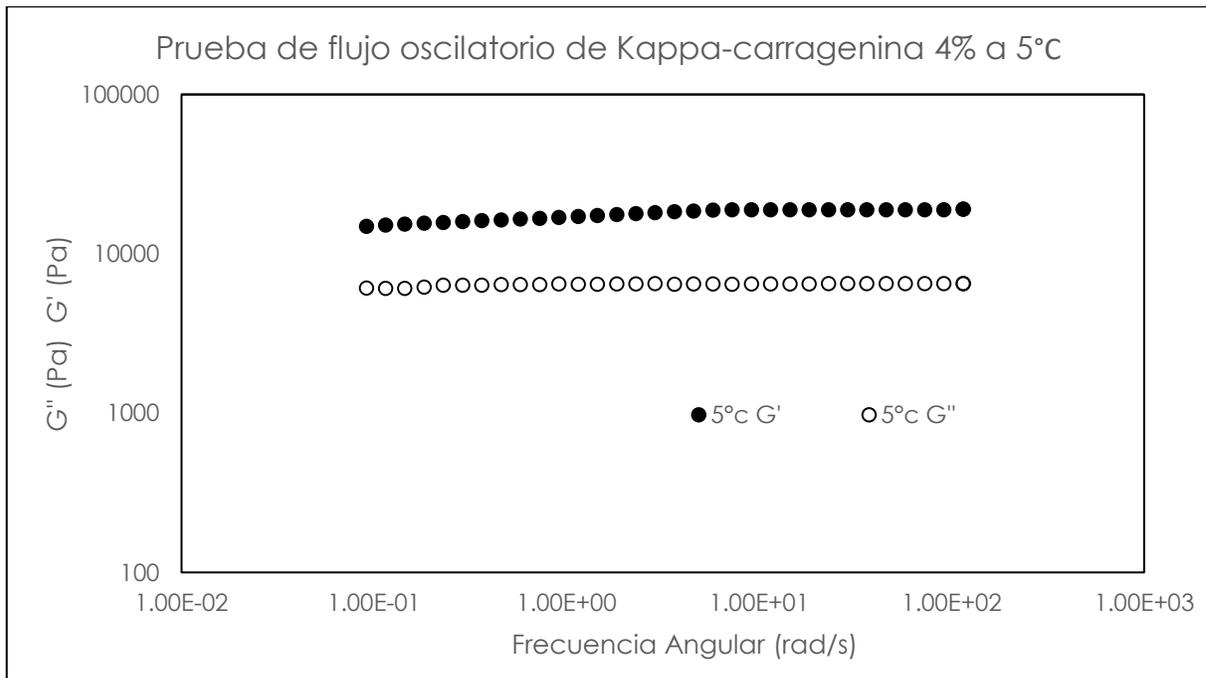


Figura 4.1.1 Espectros mecánicos dinámicos obtenidos de la prueba oscilatoria del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 4% a 5°C, los círculos con fondo negro representan la evolución del módulo elástico, mientras que los círculos con fondo blanco representan el modulo viscoso, ambos módulos son paralelos entre sí.

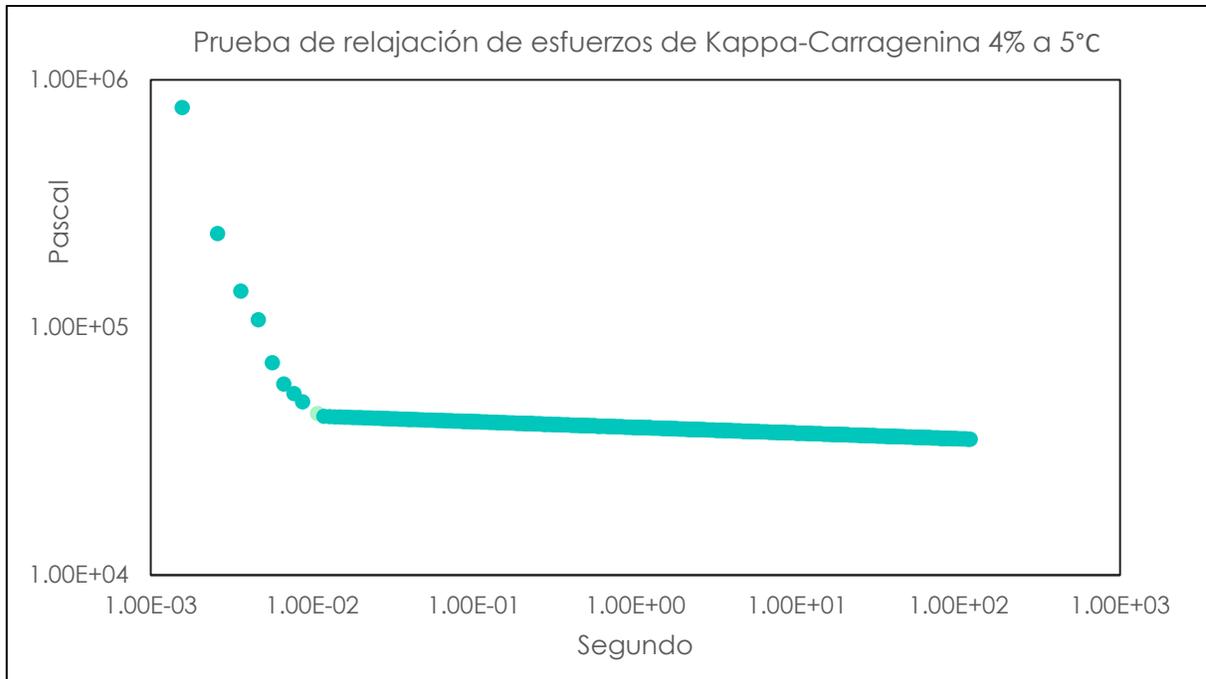


Figura 4.1. 2 Espectros mecánicos dinámicos obtenidos de la prueba de relajación de esfuerzos del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 4% a 5°C.

De los datos obtenidos de la prueba de relajación de esfuerzos se aplicó la transformada de Fourier pasando del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia, tomando como base el modelo de Maxwell, se puede apreciar en la Figura 4.1.3, la cual contiene la evolución de los módulos viscoso y elástico a bajas frecuencias (tiempos largos), la cual si se compara con la prueba de flujo oscilatorio cuya ventana de observación presenta los módulos  $G'$  y  $G''$  a frecuencias altas (tiempos cortos).

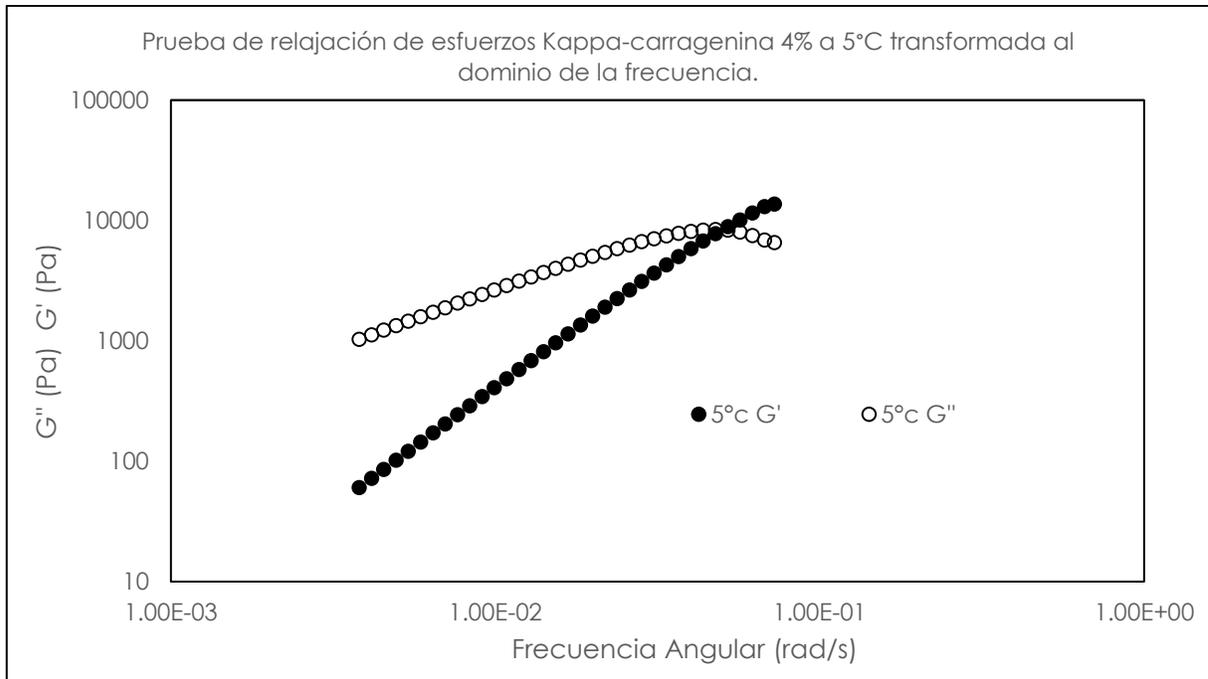


Figura 4.1.3. Espectros mecánicos dinámicos obtenidos de la prueba de relajación de esfuerzos del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 4% a 5°C, transformados al dominio de la frecuencia mediante la transformada de Fourier, los círculos con fondo negro representan la evolución del módulo elástico, mientras que los círculos con fondo blanco representan el modulo viscoso, presentando el comportamiento de un fluido Maxwelliano.

De esta manera al unir los datos discretos de la prueba de flujo oscilatorio con los datos de la prueba de relación de esfuerzos transformada al dominio de la frecuencia, se forma una nueva curva isotérmica, tal como lo muestra la Figura 4.1.4, la cual incrementa la ventana de observación teniendo la posibilidad de tener en una sola curva las funciones viscoelásticas  $G'$  y  $G''$  a frecuencias bajas (tiempos largos) y frecuencias altas (tiempos cortos) aumentando la ventana experimental a 7 décadas, en comparación de las 4 décadas que se obtuvieron experimentalmente de la prueba de flujo oscilatorio o las dos décadas que presento la prueba de relajación de esfuerzos transformadas al dominio de la frecuencia.

Estas siete décadas que presenta la curva isotérmica no se podrían haber obtenido debido a las limitaciones que tiene el reómetro. La pendiente de  $G'$  es de 2 aproximadamente y la de  $G''$  es de 1, la cual se comporta a bajas frecuencias como un fluido de Maxwell, posteriormente de la zona Maxwelliana se encuentra el punto de intersección entre los módulos  $G'$  y  $G''$  en el cual el módulo elástico comienza a predominar sobre el módulo viscoso esto se asocia a la transición entre las fases sólido y líquido pasando de un material líquido viscoelástico a un material sólido viscoelástico, los módulos  $G'$  y  $G''$  al ser paralelos en el rango de frecuencias altas y al existir un cruce

entre los módulos, el material presenta su punto gel, el cual exhibe un único punto de intersección en el rango de la ventana de observación. Un sistema gelante se caracteriza por un cambio mínimo en las propiedades viscoelásticas con la frecuencia. Winter y Chambon propusieron un criterio para determinar la existencia de un gel y del punto de gel, esto es cuando los dos módulos exhiben una dependencia de la ley de potencia sobre la frecuencia en un amplio rango de frecuencias.

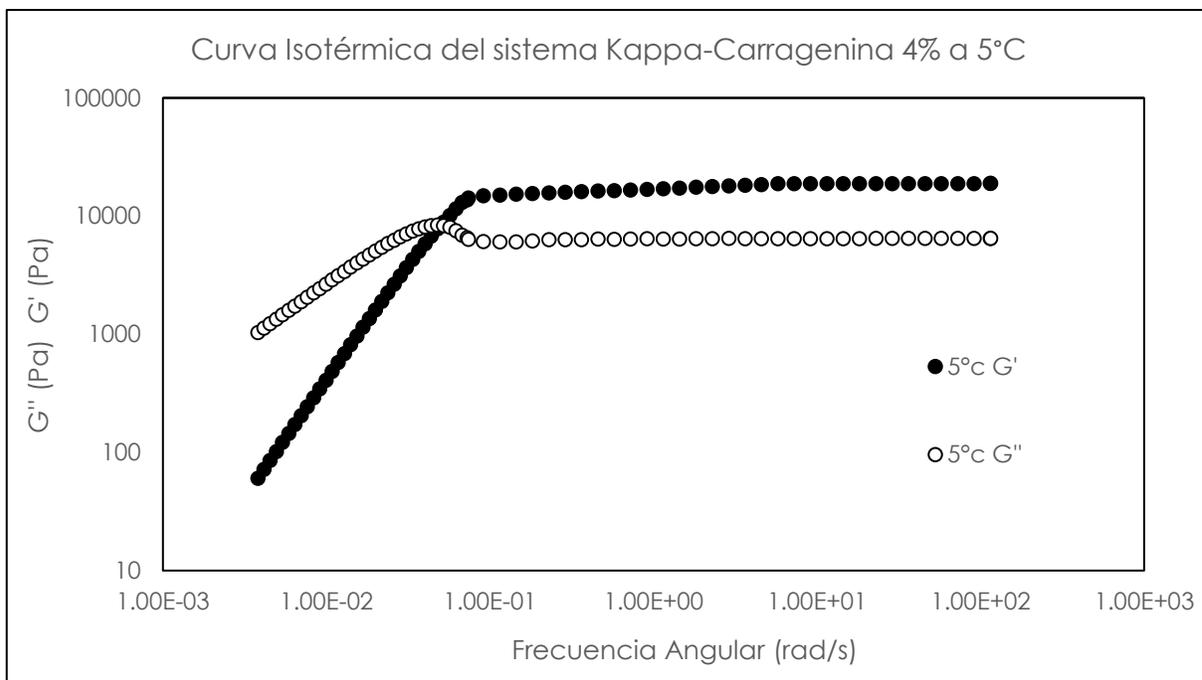


Figura 4.1.4 Curva isotérmica del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 4%, a la temperatura de 5°C, los círculos con fondo negro representan la evolución del módulo elástico, mientras que los círculos con fondo blanco representan el módulo viscoso.

Se habla de un sistema gelante cuando los módulos  $G'$  y  $G''$  sean paralelos entre si y existe un punto de cruce entre ambos módulos, el cual la Figura 4.1.4 presenta el comportamiento típico de un gel. Una vez construida la curva isotérmica de las diferentes temperaturas a la concentración de 4% en la Figura 4.1.5, se puede apreciar el efecto de la variación en la temperatura a través del dominio de la frecuencia (tiempo) donde las funciones viscoelásticas solo cambian su escala de tiempo (o frecuencia) sin haber mucho cambio en la evolución de los módulos elástico y viscoso, presentado el comportamiento de un material termoreológicamente simple.

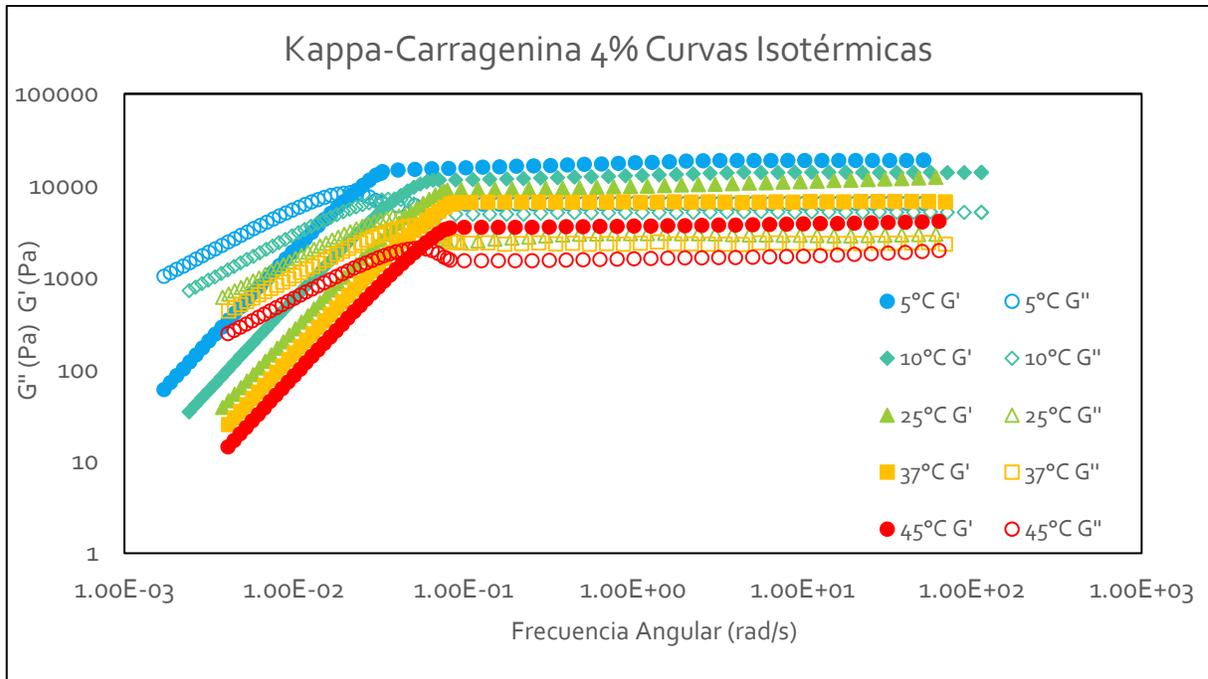


Figura 4.1.5 Curvas isotérmicas del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 4%, a la temperatura de 5°C, 10°C, 25°C, 37°C y 45°C. Los módulos  $G'$  y  $G''$  de las curvas isotérmicas a temperaturas bajas (representados por colores fríos) y temperaturas altas (colores cálidos) presentan la misma forma a diferentes tiempos (frecuencias) exhibiendo el comportamiento característico de un material termoreológicamente simple.

Teniendo las curvas isotérmicas del sistema Kappa-Carragenina a las diferentes temperaturas se elaboró la curva maestra aplicando el principio de superposición tiempo-temperatura en el que las curvas isotérmicas se desplazan a través del dominio de la frecuencia a una curva de referencia, la curva isotérmica en función de la frecuencia obtenida a una temperatura de 25°C se seleccionó como la curva de referencia la cual se usó como el pivote inicial, en consecuencia, los conjuntos de datos obtenidos experimentalmente a temperaturas más altas se desplazaron a la izquierda y arriba en sentido de la referencia mientras que los datos de temperaturas más bajas se desplazan hacia la derecha y abajo coincidiendo sobre la curva de referencia actual. La Figura 4.1.6 muestra la superposición de las curvas isotérmicas sobre la curva de referencia formando la curva maestra del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 4%.

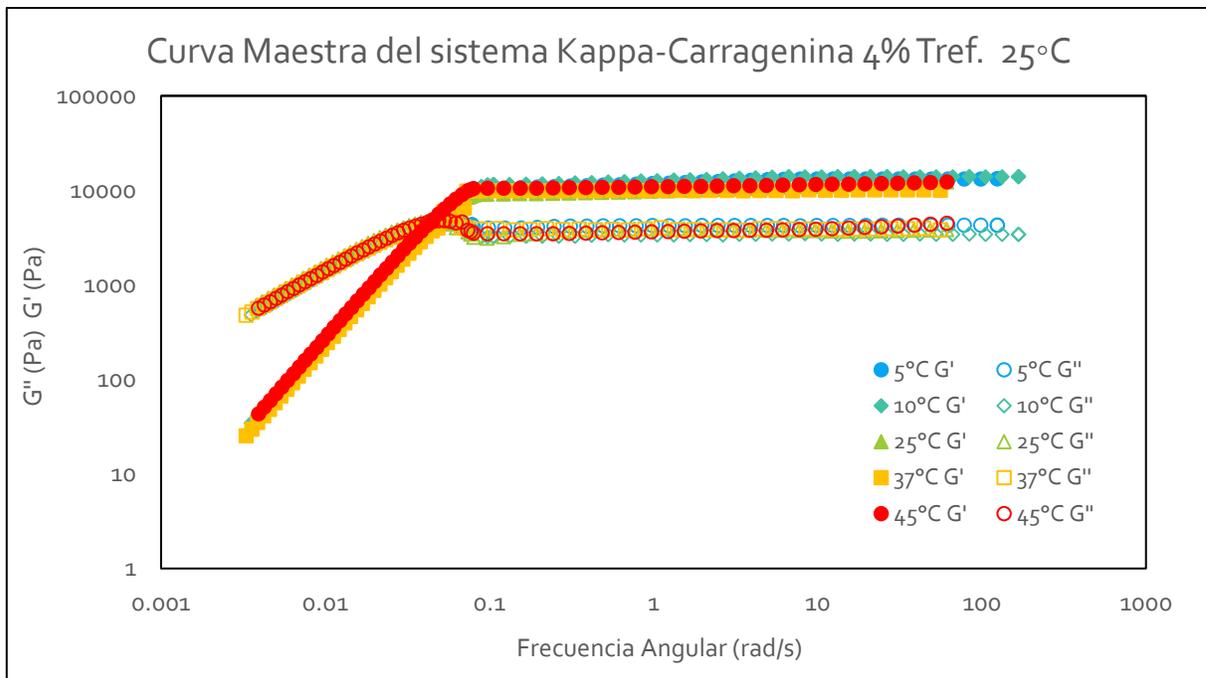


Figura 4.1.6 Curva Maestra del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 4%, a la temperatura de referencia de 25°C.

Esta nueva curva nos permite conocer el factor de corrimiento horizontal y vertical con lo cual cada curva se desplazó para poder acoplarse en una sola curva y poder predecir el comportamiento del material en el rango de temperaturas de 5 °C a 45 °C, para bajas frecuencias como altas frecuencias, brindando la posibilidad de conocer el comportamiento del material a esa concentración a temperaturas las cuales no se llevaron a cabo en la presente metodología, disminuyendo considerablemente el tiempo de experimentación.

Posteriormente, se construyeron las curvas isotérmicas restantes de cada sistema de Kappa-Carragenina a las concentraciones de 1%, 2%, 3%, para construir la curva maestra de cada sistema de Kappa-Carragenina a las concentraciones de 1%, 2%, 3%, las cuales mostraron la misma tendencia general tal como se vio con anterioridad en la Figura 4.1.5 para las curvas isotérmicas y Figura 4.1.16 para las curvas maestras.

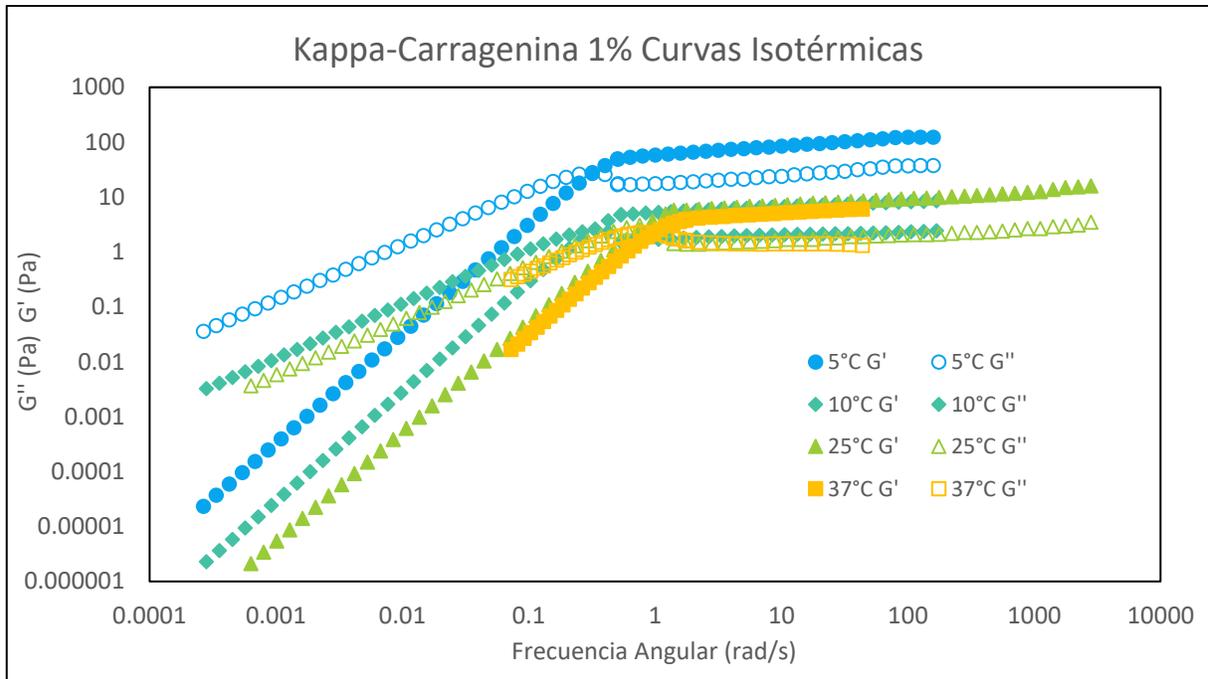


Figura 4.1.7 Curvas isotérmicas del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 1%, a la temperatura de 5°C, 10°C, 25°C, y 37°C. Los módulos  $G'$  y  $G''$  a temperaturas bajas (representados por colores fríos) y temperaturas altas (colores cálidos) presentan el comportamiento de un material termoreológicamente simple.

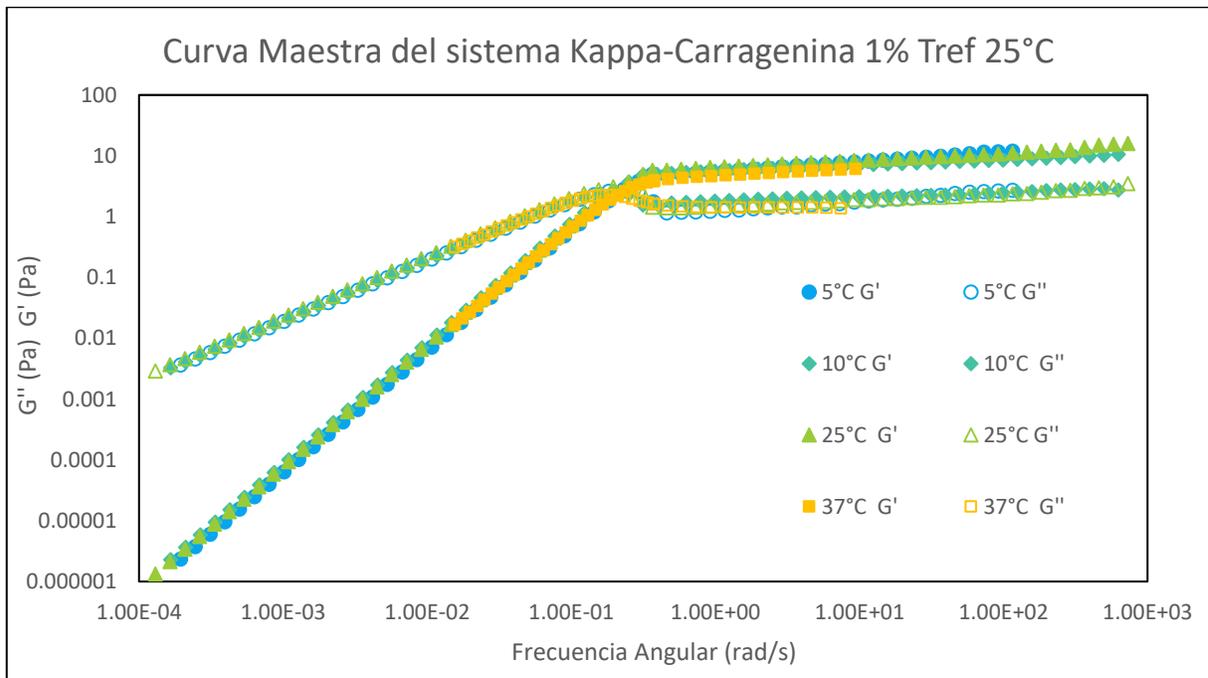


Figura 4.1.8 Curva Maestra del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 1%, a la temperatura de referencia de 25°C.

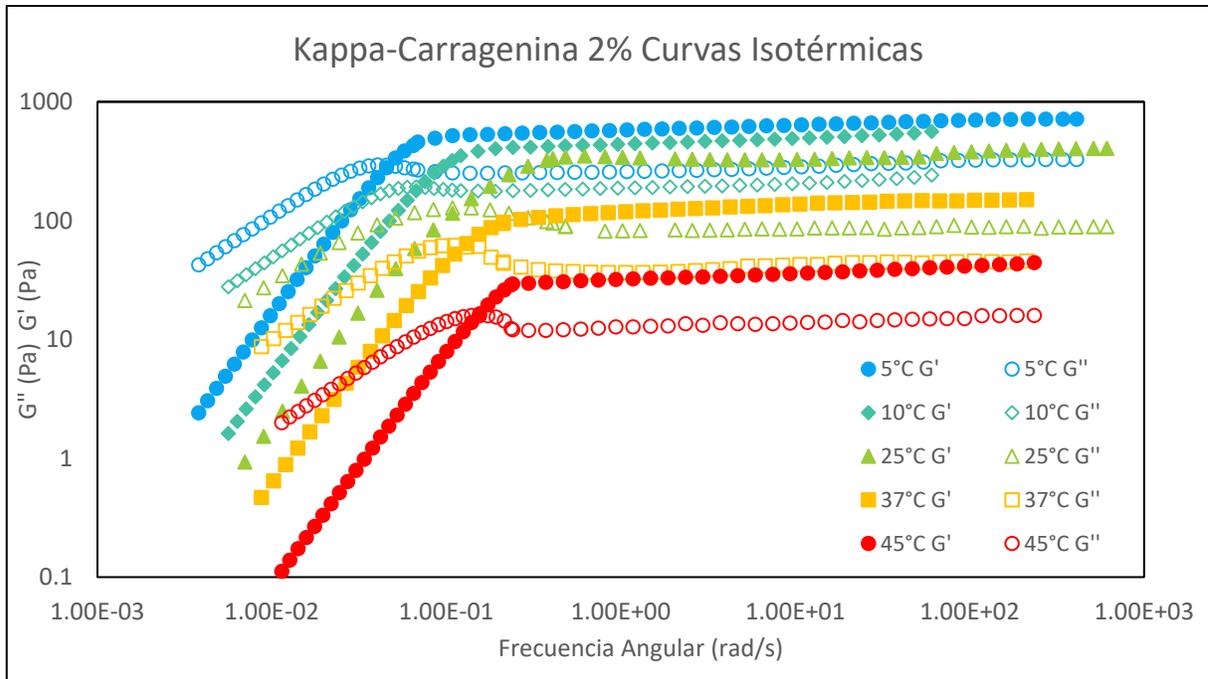


Figura 4.1.9 Curvas isotérmicas del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 2%, a la temperatura de 5°C, 10°C, 25°C, 37°C y 45°C. Los módulos  $G'$  y  $G''$  a temperaturas bajas (representados por colores fríos) y temperaturas altas (colores cálidos) presentan el comportamiento de un material termoreologicamente simple.

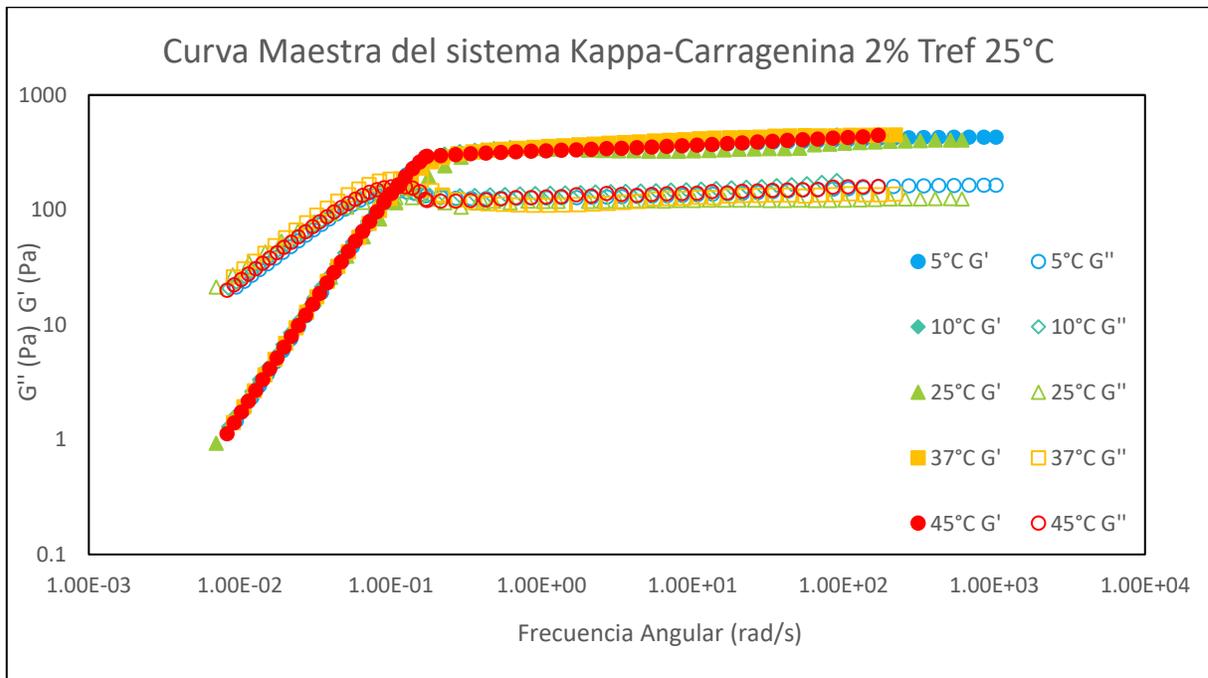


Figura 4.1.10 Curva Maestra del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 2%, a la temperatura de referencia de 25°C.

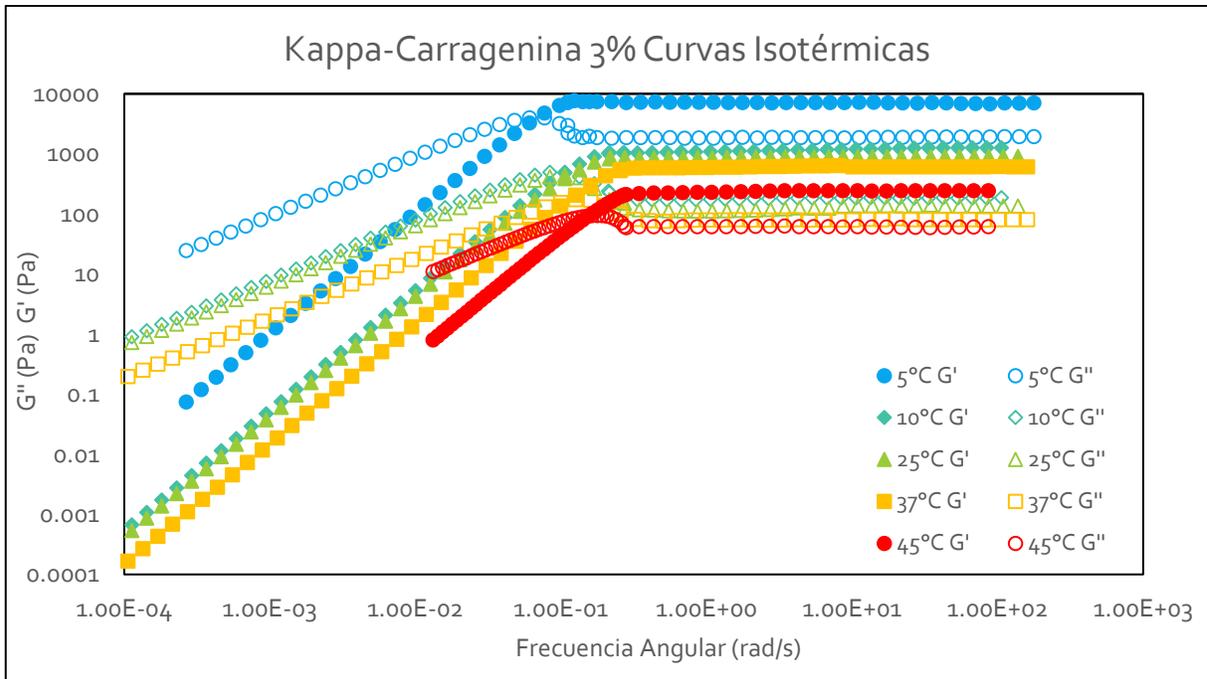


Figura 4.1.11 Curvas isotérmicas del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 3%, a la temperatura de 5°C, 10°C, 25°C, 37°C y 45°C. Los módulos  $G'$  y  $G''$  a temperaturas bajas (representados por colores fríos) y temperaturas altas (colores cálidos) presentan el comportamiento de un material termoreologicamente simple.

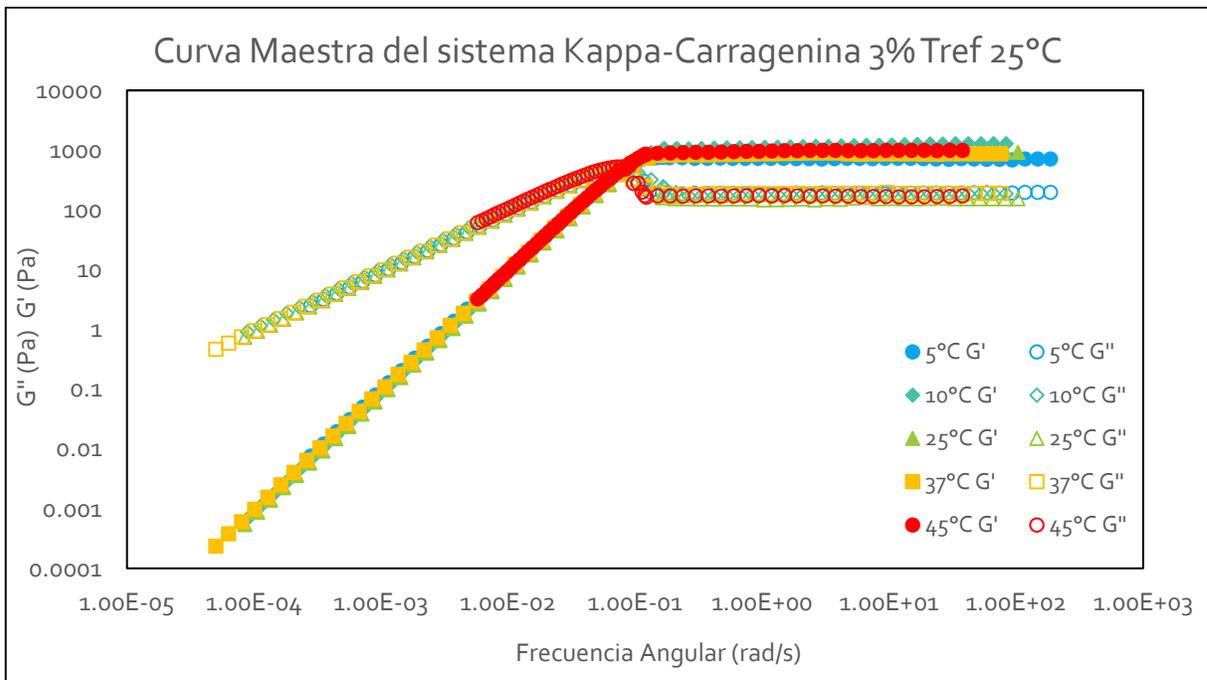


Figura 4.1.12 Curva Maestra del sistema Kappa-Carragenina a la concentración de 3%, a la temperatura de referencia de 25°C.

## 4.2 FACTOR DE CORRIMINETO HORIZONTAL $a_T$ Y VERTICAL $b_T$

Cada una de las curvas isotérmicas desplazadas a la curva de referencia proporciona un factor de corrimiento, por lo que fue necesario multiplicar los valores de tiempo de cada curva isotérmica por un único número escalar ( $a_T$ ) diferente para cada curva, para poder desplazar horizontalmente todas las curvas isotérmicas restantes hacia la curva de referencia. Las curvas isotérmicas una vez desplazadas horizontalmente hacia la curva de referencia ahora se recorren verticalmente ( $b_T$ ) empalmando así todas las curvas, para obtener una curva continua superpuesta conocida como curva maestra como se mostró en la Figuras 4.1.6, 4.1.8, 4.1.10 y 4.1.12.

Esta superposición de curvas se realizó manualmente, utilizando valores de factor de cambios arbitrarios hasta que se obtiene la confirmación visual del empalme de todas las curvas, una vez construida la curva maestra los factores de corrimiento obtenidos experimentalmente ahora se pueden ajustar a cualquiera de los 2 modelos, en el que el modelo de WLF tiene un error estándar muy pequeño en comparación con el modelo de Arrhenius. La figura 4.2.1 muestra el factor de corrimiento horizontal  $a_T$  de ambos modelos, la gráfica que es ligeramente curva y color verde, representa el modelo de la ecuación WLF, la línea continua y color verde opaco representa el modelo Arrhenius, mientras que los puntos blancos con borde negro representan los factores de corrimiento determinados experimentalmente. Se obtiene con el modelo de WLF un ajuste excelente con las evaluaciones basadas en software, así como también nos brinda el valor de las constantes  $c_1$  y  $c_2$  para el modelo de WLF y la energía de activación del flujo para el modelo de Arrhenius.

Si bien es muy útil el modelo Arrhenius, para el sistema Kappa-Carragenina no puede utilizarse este modelo debido a su elevado error estándar en comparación con el modelo de WLF. En cálculos posteriores, se encontró que no es posible ajustar las curvas maestras con el modelo de Arrhenius como lo muestran las Fig. 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 y 4.2.4.

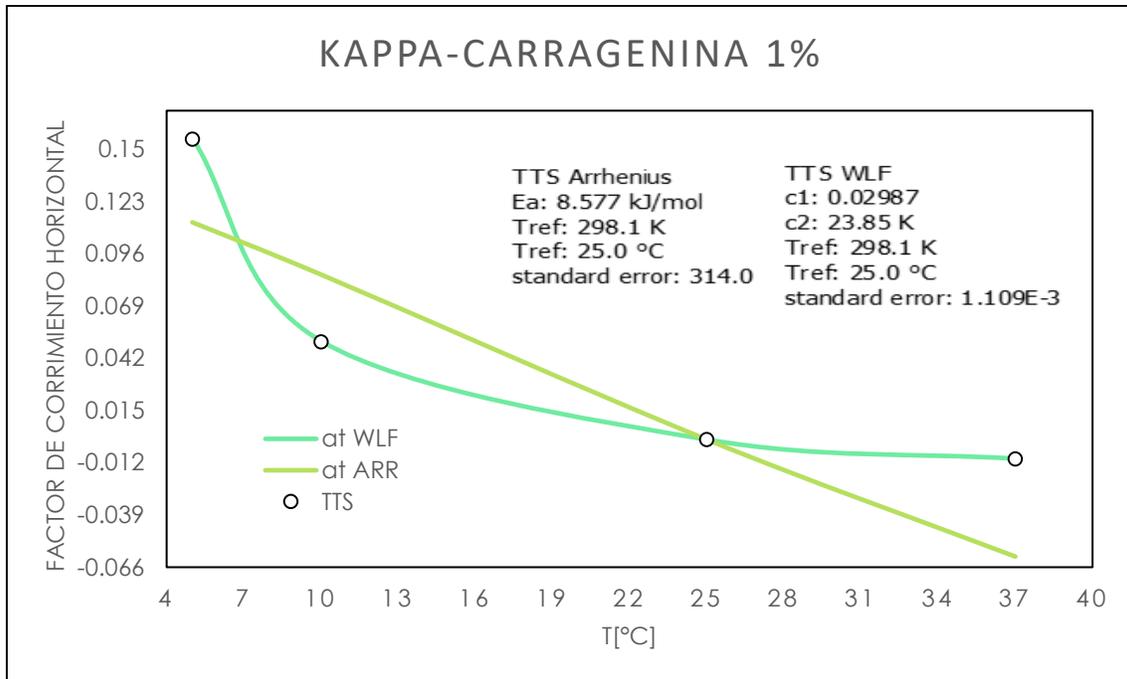


Figura 4.2.1 Factor de corrimiento horizontal del sistema Kappa-Carragenina a una concentración de 1%, con el modelo de Arrhenius, así como también WLF.

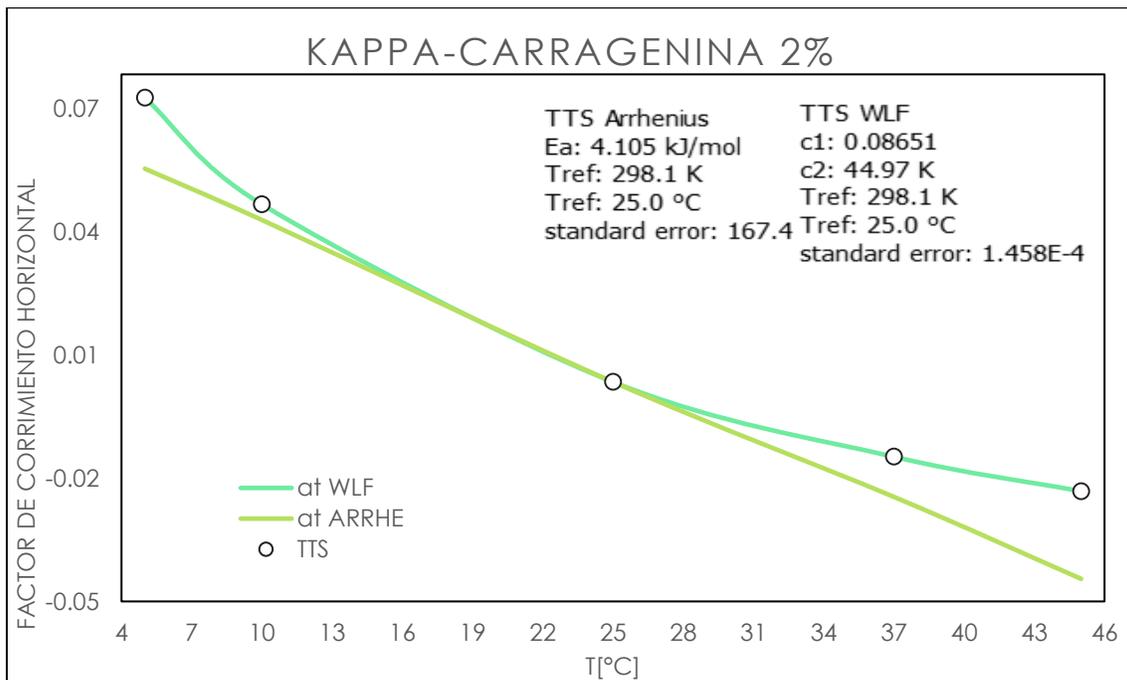


Figura 4.2.2 Factor de corrimiento horizontal del sistema Kappa-Carragenina a una concentración de 2% con el modelo de Arrhenius, así como también con WLF.

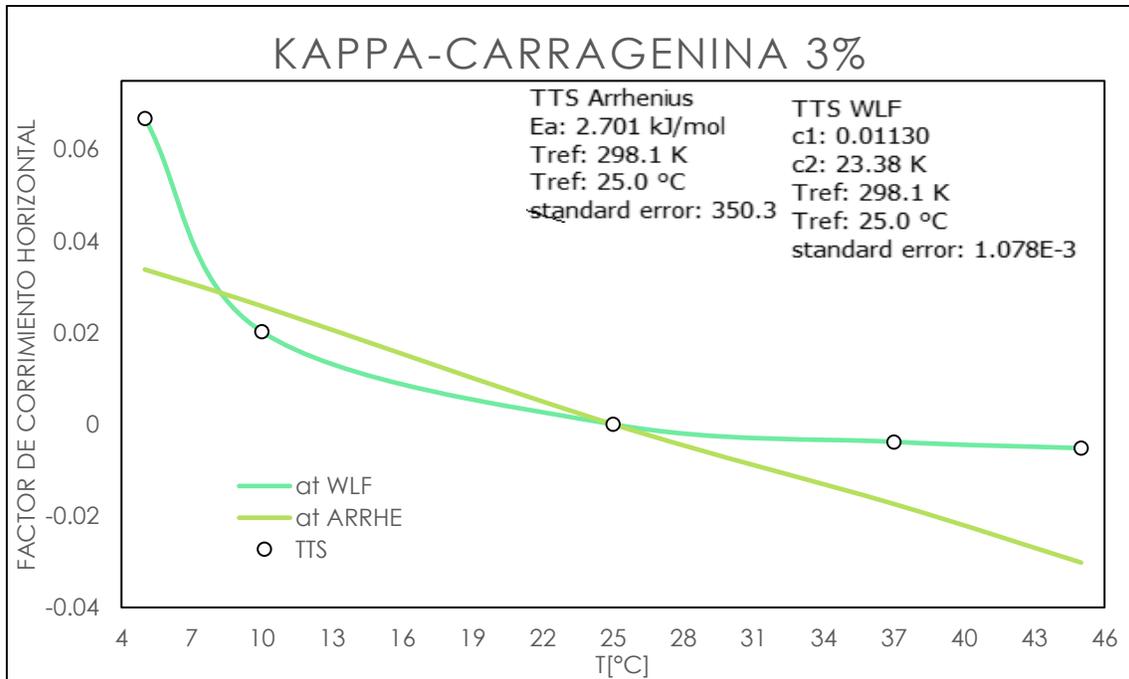


Figura 4.2.3. Factor de corrimiento horizontal para el sistema Kappa-Carragenina a una concentración de 3% con el modelo de Arrhenius, así como también con WLF.

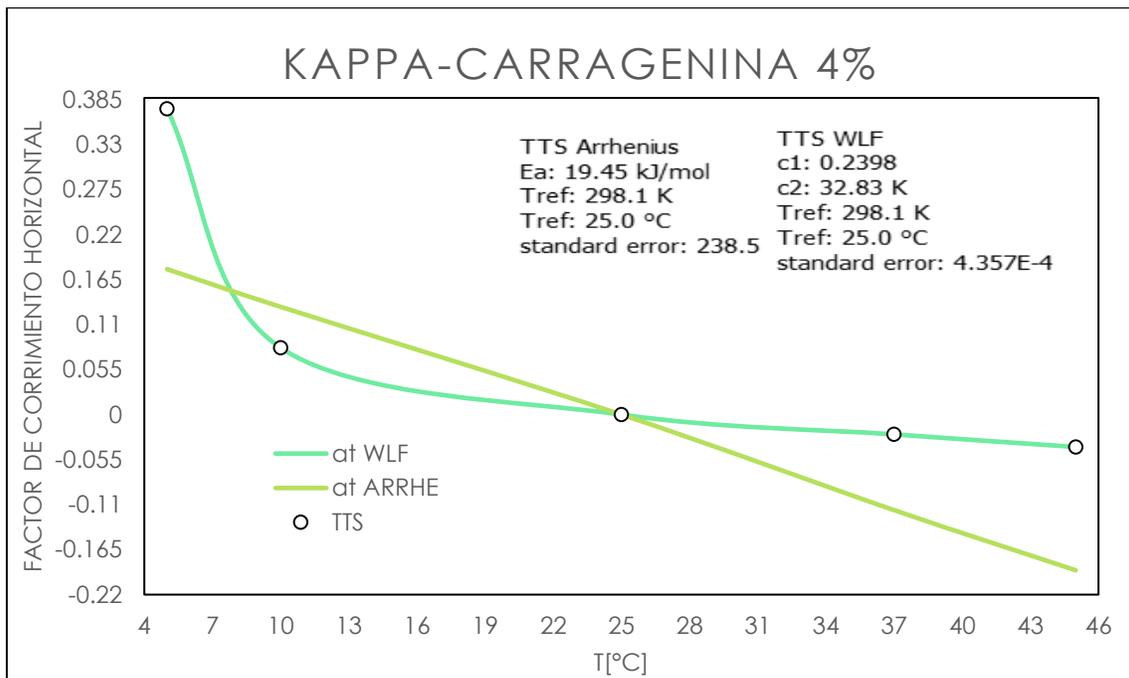


Figura 4.2.4 Factor de corrimiento horizontal del sistema Kappa-Carragenina a una concentración de 4% con el modelo de Arrhenius, así como también con WLF.

En la literatura se reporta generalmente el factor de corrimiento vertical  $b_T = 1$  o en algunos casos despreciable (Mezger, 2014), en este trabajo la familia de curvas isotérmicas no basto con desplazarse horizontalmente sino también verticalmente para el correcto empalme de todas las curvas es por eso que, también es considerado, el factor de corrimiento horizontal obtenido experimentalmente es representado por un punto negro, el cual se ajustó a una ecuación lineal, como lo muestra las Figuras 4.2.5, 4.2.5, 4.2.6 y 4.2.7, donde se aprecia el incremento del factor de corrimiento horizontal a medida que la temperatura aumenta.

Los puntos con fondo negro representan el factor de corrimiento vertical obtenido del desplazamiento de las curvas isotérmicas a las diferentes temperaturas a una determinada concentración, la línea naranja representa el ajuste lineal del factor de corrimiento.

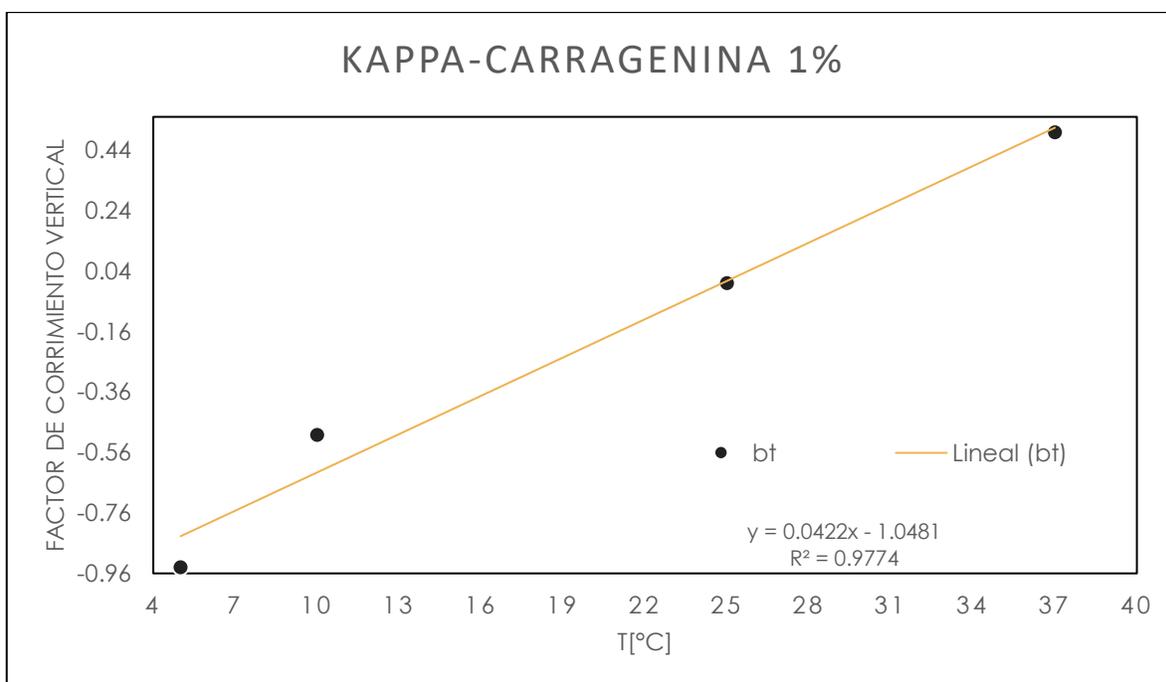


Figura 4.2.5 Factor de corrimiento vertical del sistema Kappa-Carragenina a una concentración de 1%.

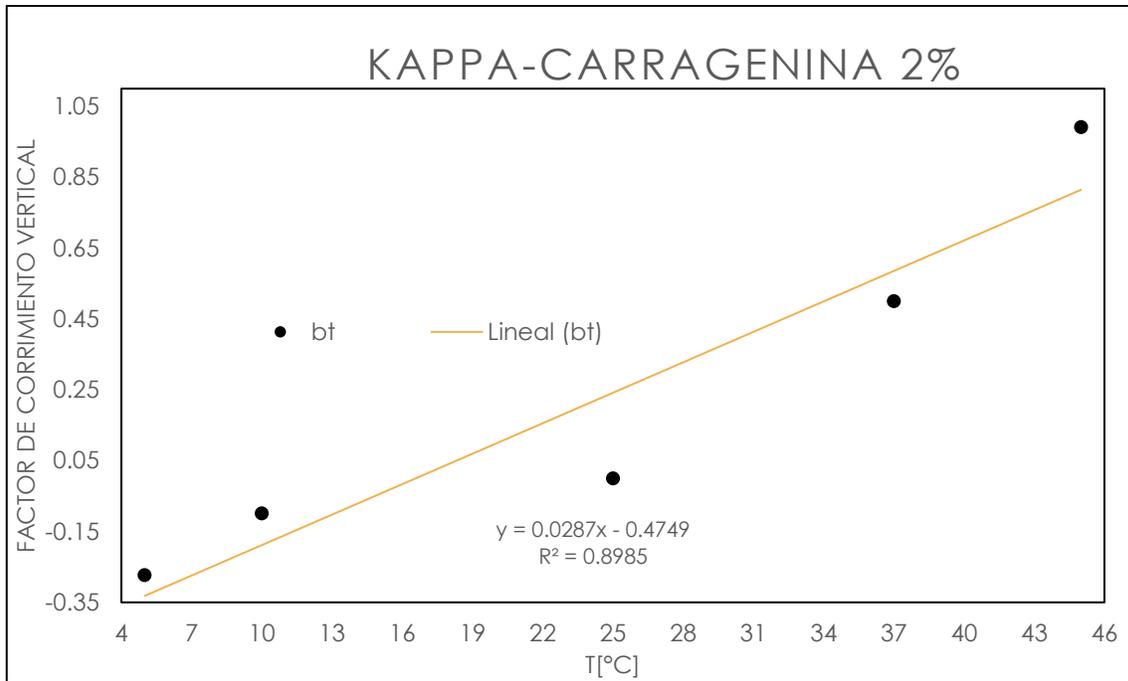


Figura 4.2.6 Factor de corrimiento vertical del sistema Kappa-Carragenina a una concentración de 2%.

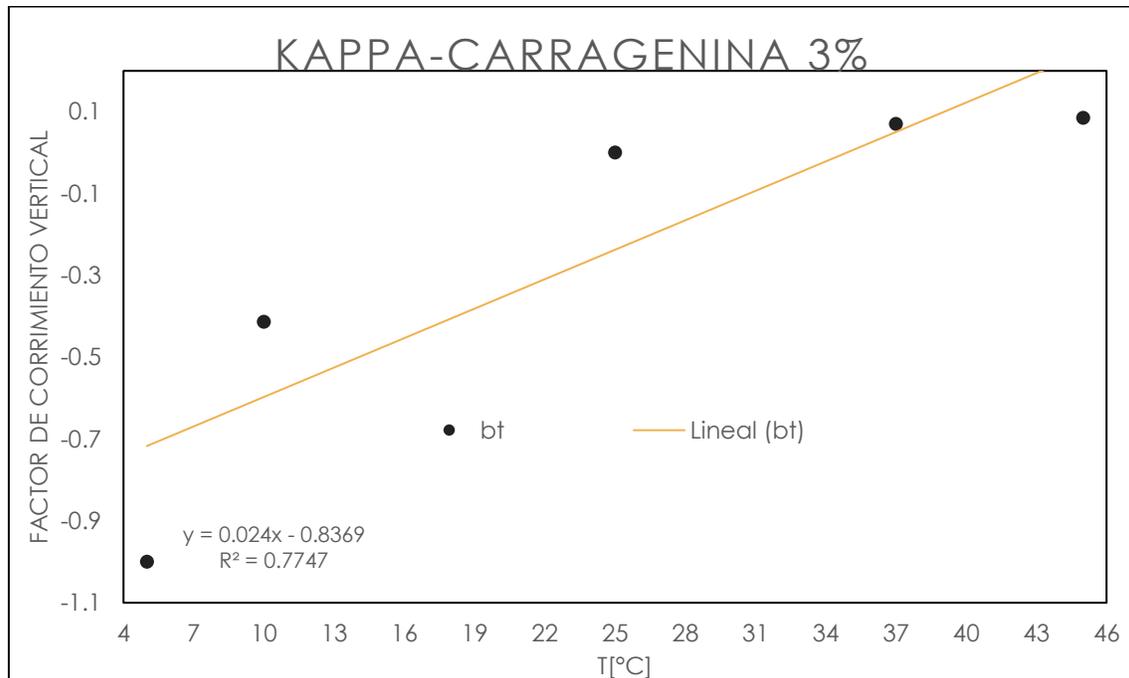


Figura 4.2.7 Factor de corrimiento vertical del sistema Kappa-Carragenina a una concentración de 3%.

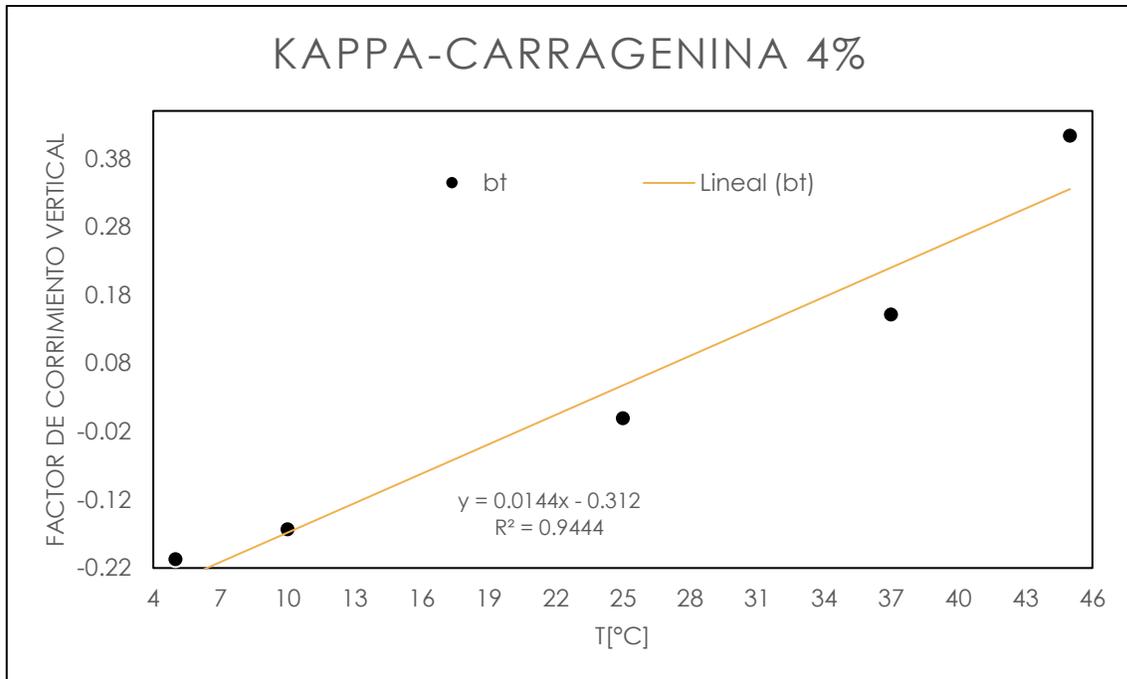


Figura 4.2.8 Factor de corrimiento vertical del sistema Kappa-Carragenina a una concentración de 4%.

### 4.3 SUPERPOSICIÓN TIEMPO- TEMEPEARTURA-CONCENTRACIÓN

En la Figura 4.3.1 se muestran las cuatro curvas maestras de los sistemas de Kappa-Carragenina a las concentraciones de 1%, 2%, 3% y 4% construidas mediante el principio de superposición-tiempo-temperatura, y saber que el modelo de WLF represento adecuadamente la variación del factor de corrimiento  $a_T$  con respecto a la temperatura. De las cuatro curvas maestras la que presenta valores mayores de los módulos elásticos y viscosos corresponde la curva maestra del sistema Kappa-Carragenina la cual tiene una mayor concentración que es la curva maestra de 4%, a medida que la concentración disminuye los módulos elásticos y viscosos son menores, las curvas maestras de los sistemas de Kappa-Carragenina que tienen una mayor concentración presentan la aparición del punto gel a frecuencias más bajas, esto era de esperarse debido a que un aumento en la concentración conlleva a un mayor peso molecular, esto también puede atribuirse a las porciones helicoidales lineales que se asocian para formar la red tridimensional, al haber una mayor porción de estas provocan que el enmarañamiento sea mayor el cual se ve reflejado a través del tiempo.

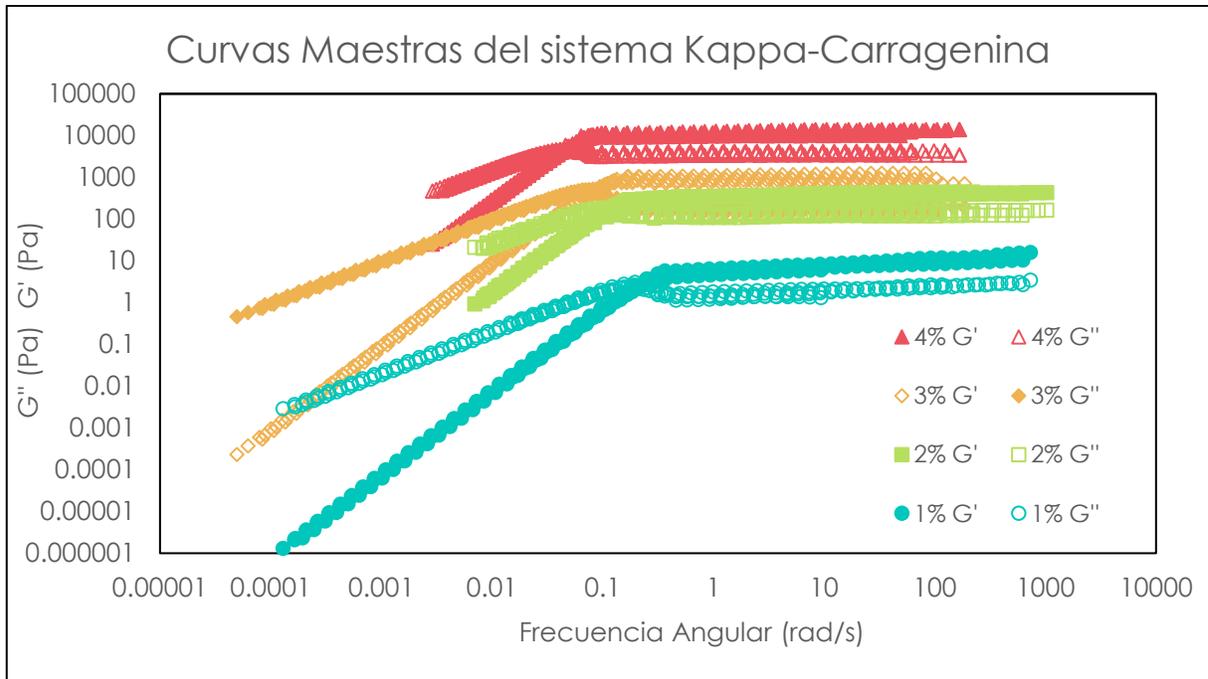


Figura 4.3.1 Curvas maestras de las diferentes concentraciones de Kappa-Carragenina, construidas a partir del principio de superposición tiempo-temperatura, tomando como referencia la curva isotérmica de 25°C, de cada una de las diferentes concentraciones.

Para la construcción de la curva maestra de maestras, se debe de tomar nuevamente una curva de referencia, la curva maestra de Kappa-Carragenina al 2% de concentración fue de la que se partió para que se desplazaran el resto de las curvas maestras y se empalmaran en una sola como se había hecho con anterioridad, solo que para esta nueva curva la concentración es la que varía mientras que en el caso anterior era la temperatura la que variaba para cada sistema de Kappa-Carragenina, esta segunda superposición hace que los módulos elástico y viscoso sean una función de tres variables, que son: tiempo, temperatura y concentración, es decir,  $G'(\omega, T, C)$  y  $G''(\omega, T, C)$ .

Para que las curvas maestras se desplacen horizontalmente deben ser multiplicadas por un factor de corrimiento conocido como  $a_C$ , así como también por el factor de corrimiento horizontal  $b_C$ , para obtener finalmente una doble curva maestra, como lo muestra la Figura 4.3.2, en la que ventana de observación incremento 8 décadas en comparación con las 7 décadas que obtenemos de las curvas maestras anteriores, esas 8 décadas se pueden interpretar como si se hubiera dejado trabajar el Reómetro de esfuerzos controlados al menos 2 horas sin parar, lo cual no hubiera sido posible debido a las limitaciones técnicas que tiene el equipo.

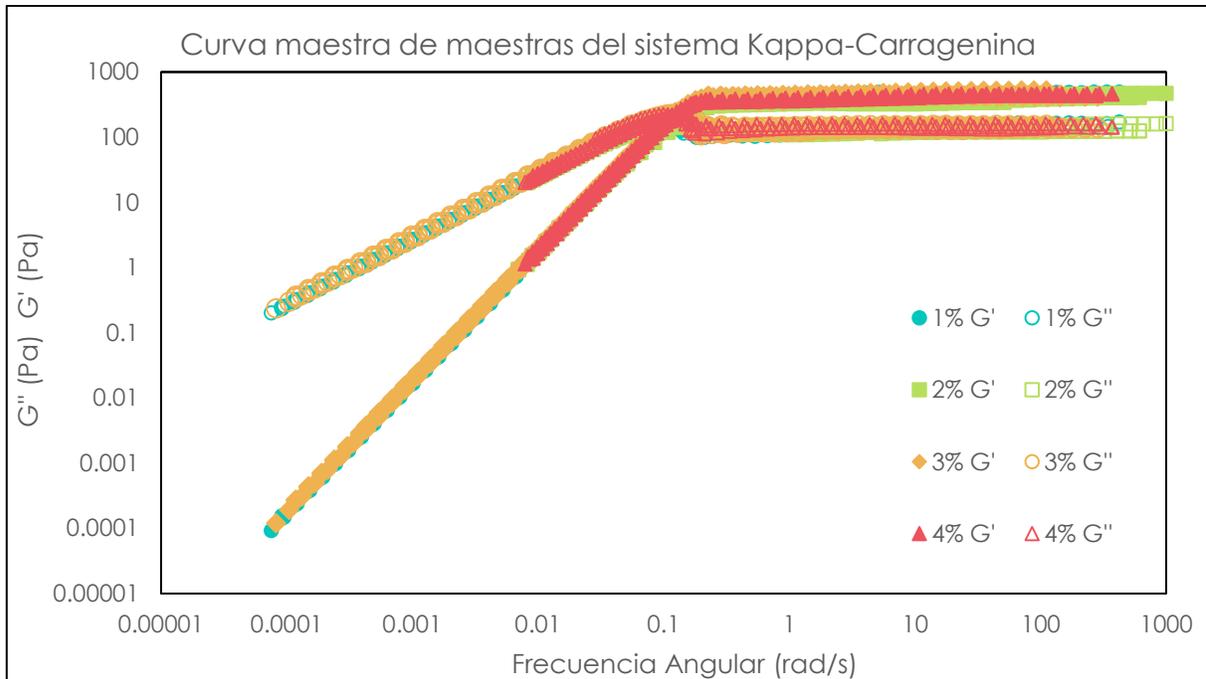


Figura 4.3.2 Curva Maestra de Maestras de Kappa-Carragenina aplicando la doble superposición tiempo-temperatura-concentración, a una concentración de referencia de 2% a la temperatura de 25°C.

Esta curva maestra de maestra nos permite predecir el comportamiento reológico de la Kappa-Carragenina no solo en un intervalo de temperaturas de 5°C a 45°C sino también en el rango de concentraciones de 1% a 4%, la cual es de sumo interés en la industria de alimentos donde se emplean este tipo de sistemas gelantes.

#### 4.4 FACTOR DE CORRIMIENTO HORIZONTAL Y VERTICAL $a_c, b_c$

A diferencia de las curvas maestras pasadas en la que se contaba con dos modelos que se ajustaran a los factores de corrimiento horizontal experimental ( $a_T$ ), no se tiene aún algún modelo que ajuste los factores de corrimiento horizontal en función de la concentración ( $a_c$ ), en algunos trabajos que se ha aplicado (Liu, J, et al, 2009) el principio de superposición-tiempo-temperatura-concentración no reportan algún modelo o ecuación que ajuste los datos, solo presentan las curvas obtenidas a partir de su experimentación, para este trabajo el factor de corrimiento horizontal ( $a_c$ ) y vertical ( $b_c$ ) que se obtuvieron de la curva maestra de maestras se ajustaron a una

ecuación lineal con un muy buen ajuste tanto para  $a_c$  y  $b_c$ , como lo muestra la Figura 4.4.1 y 4.4.2.

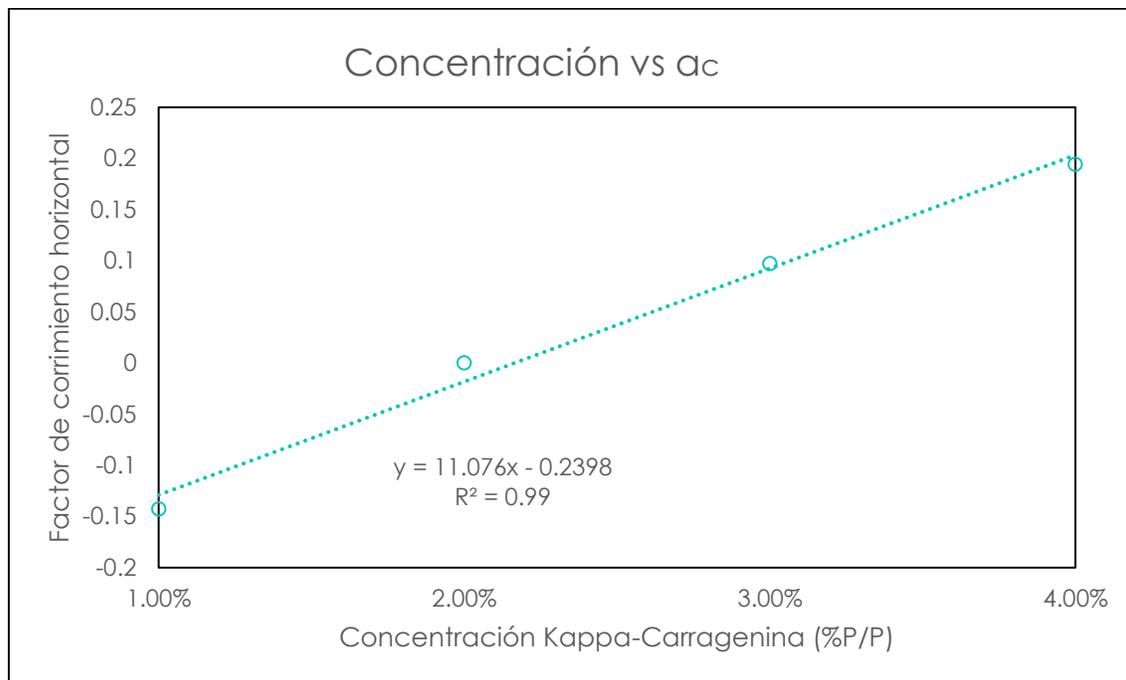


Figura 4.4.1 Factor de corrimiento horizontal  $a_c$ , de Kappa-Carragenina

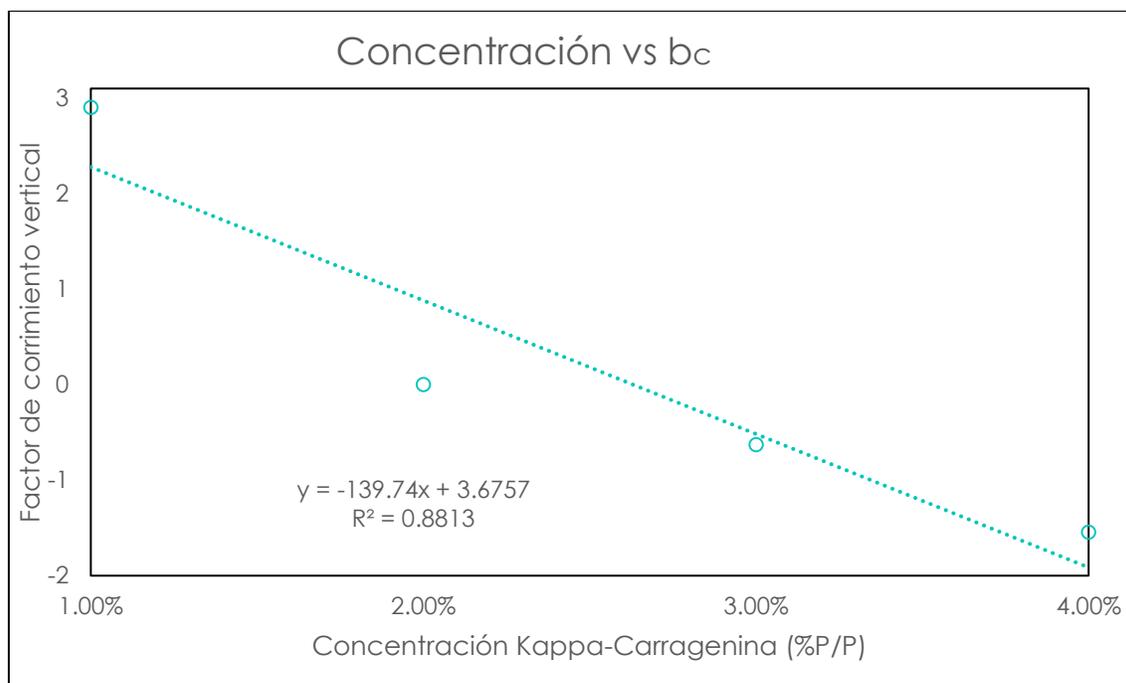


Figura 4.4.2 Factor de corrimiento vertical  $b_c$ , de Kappa-Carragenina

## 4.5 PUNTO GEL

La Kappa-Carragenina exhibe el comportamiento de un gel fuerte, en efecto esto se puede ver en las Figuras 4.1.5, 4.1.7, 4.1.9, y 4.1.11 las cuales muestran que el módulo elástico es mayor que el módulo viscoso a frecuencias altas, posteriormente del punto de gel a frecuencias bajas, el módulo viscoso es predominante sobre el elástico, uno de los criterios más importantes para saber que en efecto se trata de un gel es graficar  $\tan(\delta)$  vs tiempo, en el cual a vecindades cercanas al punto gel la gráfica será una función constante, el aumento inicial de  $\tan \delta (\omega)$  con el tiempo implica un período inicial durante el cual el módulo viscoso aumenta más rápidamente que el módulo elástico, posteriormente el módulo viscoso disminuye incrementando el módulo elástico, este comportamiento se presenta en las siguientes Figuras 4.5.1, 4.5.2, 4.5.3 y 4.5.4.

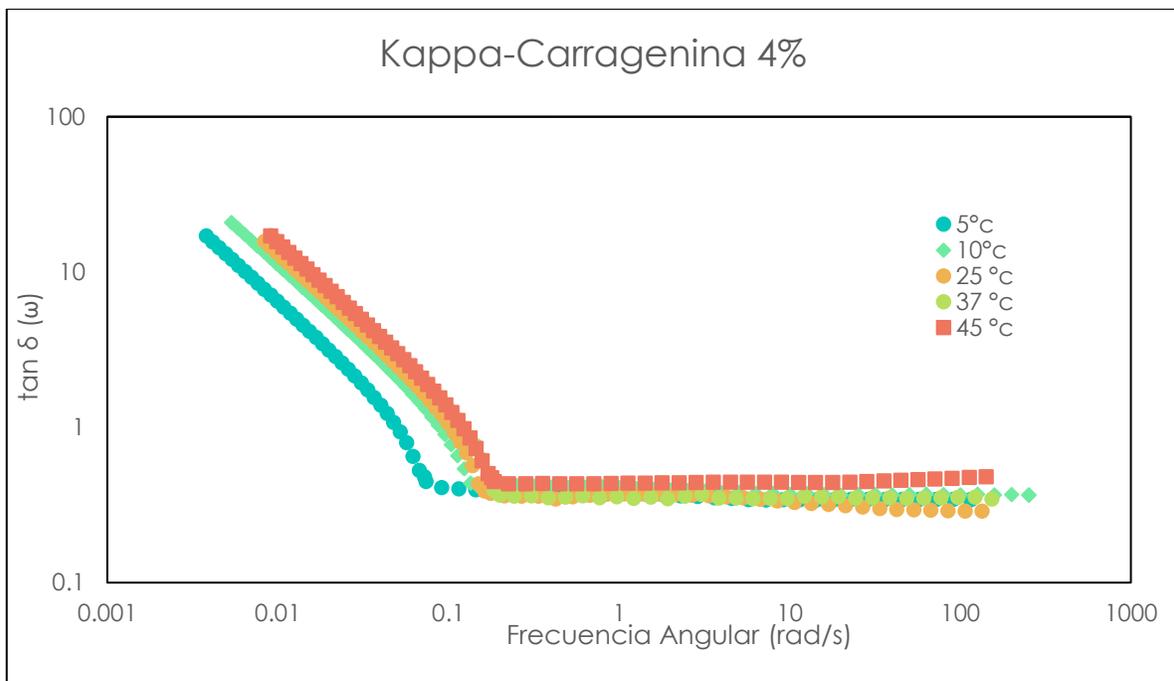


Figura 4.5.1 Gráfica de Curvas Isotérmicas del sistema Kappa-Carragenina al 4%, a frecuencias altas antes de llegar a la transición de fase exhiben el comportamiento típico de un gel.

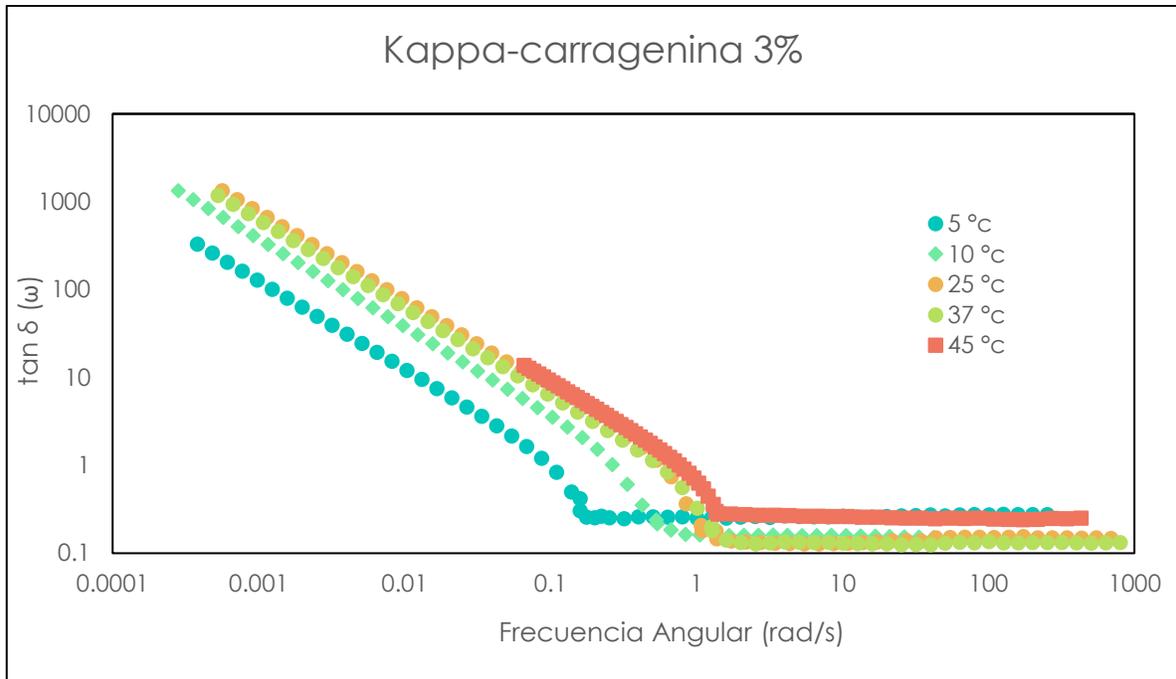


Figura 4.5.2 Grafica de Curvas Isotérmicas del sistema Kappa-Carragenina al 3%, a frecuencias altas antes de llegar a la transición de fase exhiben el comportamiento típico de un gel.

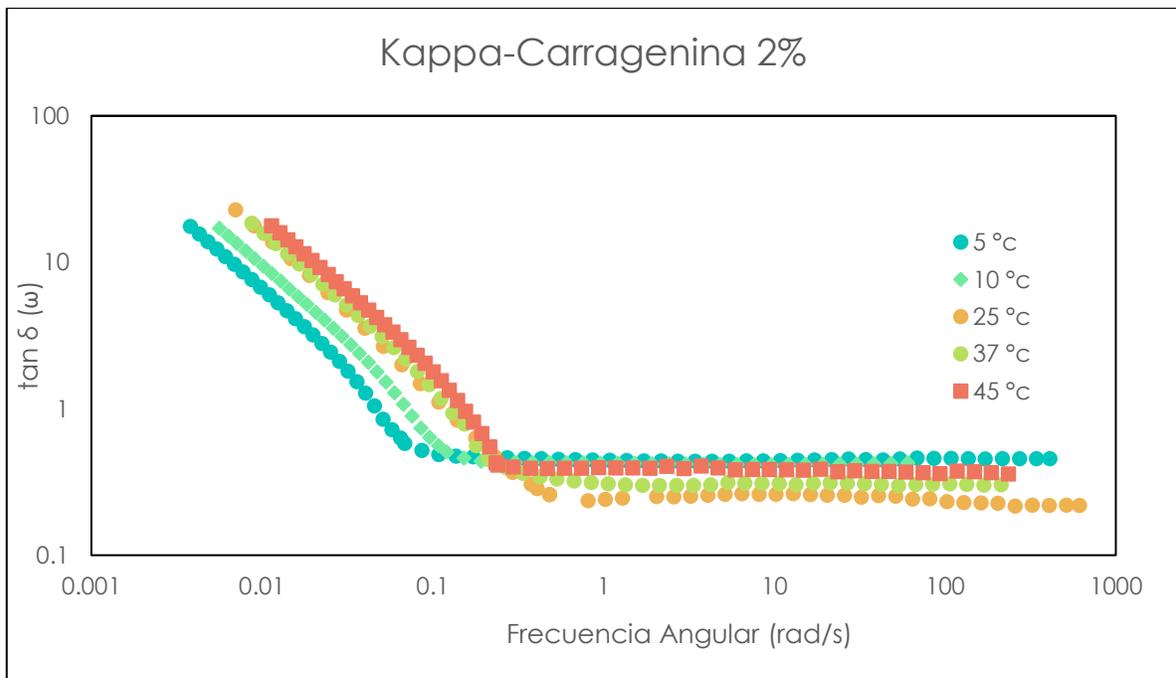


Figura 4.5.3 Grafica de Curvas Isotérmicas del sistema Kappa-Carragenina al 2%, a frecuencias altas antes de llegar a la transición de fase exhiben el comportamiento típico de un gel.

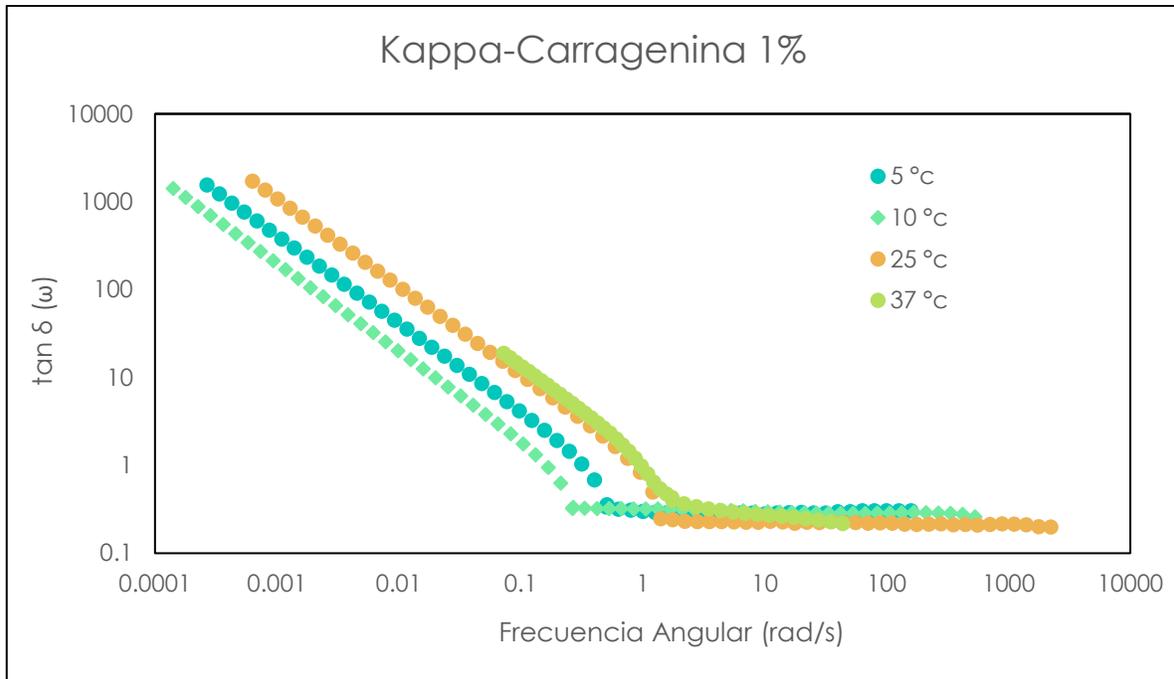


Figura 4.5.4 Grafica de Curvas Isotérmicas del sistema Kappa-Carragenina al 1%, a frecuencias altas antes de llegar a la transición de fase exhiben el comportamiento típico de un gel.

De las gráficas de las Figuras 4.5.1, 4.5.2, 4.5.3 y 4.5.4 se obtuvo el exponente de relajación  $n$ , este valor no varía mucho con respecto a la temperatura pero si de la concentración, el cual a medida que la concentración es cada vez mayor el valor de  $n$  disminuye aproximándose al cero, esto se debe a que el módulo elástico es mayor en comparación del módulo viscoso, el valor del exponente de relajación al ser menor que 0.5 se habla de un gel fuerte, los valores de  $n$  que se obtuvieron de las diferentes concentraciones de Kappa-Carragenina son menores que 0.5 por lo que la Kappa-Carragenina a una concentración del 1% al 4% para tiempos cortos es un gel fuerte, sin embargo para tiempos largos, el material pasa a ser un líquido viscoelástico con valores de  $n$  mayores a la unidad, la fuerza de gel si es variante respecto a la temperatura como de la concentración, a medida que la concentración incrementa la fuerza de gel aumenta por el caso contrario a medida que la temperatura es mayor la fuerza de gel es menor, estos valores se registraron en las Tablas 4.5.1, 4.5.2, 4.5.3 y 4.5.4.

Kappa-Carragenina 4%		
Frecuencias altas		
Temperatura	<i>Fuerza de gel</i> [(Pa * s) <sup>n</sup> ]	<i>n</i>
5 °C	3955	0.125
10°C	3828	0.125
25°C	1548	0.126
37°C	725	0.125
45°C	369	0.125

Tabla 4.5.1 Exponente de relajación *n*, Fuerza de gel del sistema Kappa-Carragenina a la concentración 4% para tiempos cortos.

Kappa-Carragenina 3%		
Frecuencias altas		
Temperatura	<i>Fuerza de gel</i> [(Pa * s) <sup>n</sup> ]	<i>n</i>
5 °C	2511	0.158
10°C	1828	0.16
25°C	1056	0.159
37°C	689	0.158
45°C	170	0.155

Tabla 4.5.2 Exponente de relajación *n*, Fuerza de gel del sistema Kappa-Carragenina a la concentración 3% para tiempos cortos.

Kappa-Carragenina 2%		
Frecuencias altas		
Temperatura	<i>Fuerza de gel</i> [(Pa * s) <sup>n</sup> ]	<i>n</i>
5 °C	942	0.183
10°C	897	0.183
25°C	557	0.183
37°C	228	0.182
45°C	68	0.183

Tabla 4.5.3 Exponente de relajación *n*, Fuerza de gel del sistema Kappa-Carragenina a la concentración 2% para tiempos cortos.

Kappa-Carragenina 1%		
Frecuencias altas		
Temperatura	Fuerza de gel $[(Pa * s)^n]$	$n$
5 °C	509	0.28
10°C	196	0.27
25°C	89	0.24
37°C	29	0.26

Tabla 4.5.4 Exponente de relajación  $n$ , Fuerza de gel del sistema Kappa-Carragenina a la concentración 1% para tiempos cortos.

Finalmente, a partir del criterio Winter-Chambon se obtuvo el punto de gel característico de cada sistema de Kappa-Carragenina a las diferentes temperaturas y concentraciones en el cual  $\tan \delta(\omega)$  comienza a ser constante, al ser cada vez mayor la temperatura el tiempo en el que la transición sol-gel ocurre es más rápido, al haber una mayor concentración de Kappa-Carragenina la transición de fase se demora más en aparecer, lo anterior se reporta en la Tabla 4.5.6.

Concentración	Temperatura				
	5°C	10°C	25°C	37°C	45°C
1%	59 s	51 s	36 s	25 s	-
2%	478 s	463 s	303 s	267 s	255 s
3%	489 s	471 s	413 s	355 s	305 s
4%	561 s	481 s	452 s	415 s	389 s

Tabla 4.5.5 Tiempo en el cual transcurre la transición de sol-gel de la Kappa-Carragenina a diferentes concentraciones y temperaturas.



# **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSIONES**

## 5.1 CONCLUSIONES

La prueba de relajación de esfuerzos así como también la de flujo oscilatorio nos brindó información del comportamiento de los módulos elástico y viscoso de la Kappa-Carragenina para bajas como altas frecuencias, al poder tener en la misma ventana de observación el comportamiento del material a frecuencias bajas como frecuencias altas.

A frecuencias bajas podemos ver que la Kappa-Carragenina se comporta como un fluido Maxwelliano al presentar una pendiente de 1 aproximadamente para el módulo viscoso y una pendiente de 2 para el módulo elástico aquí la parte viscosa es predominante sobre la elástica.

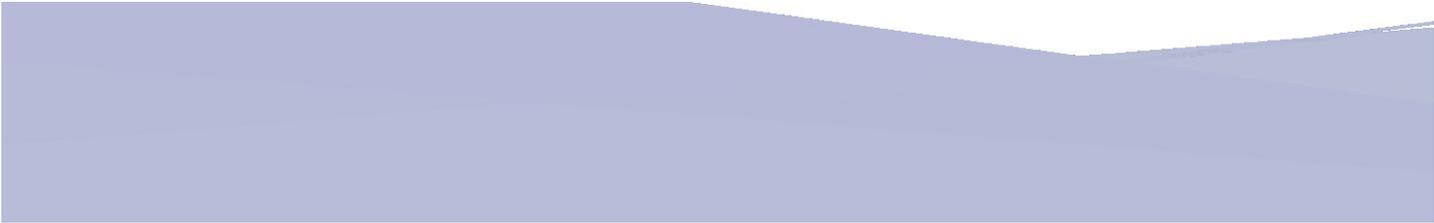
A frecuencias altas y después del cruce de los módulos  $G''$  y  $G'$ , los módulos elástico y viscoso se vuelven paralelos en esta zona el material se comporta como un gel exhibiendo módulos elásticos mayores a los módulos viscosos, al incrementar la temperatura la evolución de los módulos es similar presentando valores de  $G''$  y  $G'$  menores a medida que la temperatura era cada vez más alta, esto era de esperarse debido a que la Kappa-Carragenina es un material termo-reológicamente simple.

Al ser un gracias a esto fue posible construir la curva maestra de la Kappa-Carragenina mediante el principio de superposición tiempo-temperatura a las diferentes concentraciones, tomando como referencia la curva isotérmica de 25°C, la curva maestra nos permite predecir el comportamiento del material en el intervalo de temperaturas de 5°C a 45°C.

Sin embargo está restringido a una concentración específica, concentraciones que no se llevaron a cabo durante la experimentación como la de 1.2%, 1.4%, 2.6% que son algunas de las concentraciones que se reportan en la formulación de ciertos productos alimenticios, hace que las curvas maestras que se construyeron a partir del principio de TTS queden limitadas debido a que no podrían predecir el comportamiento de esas concentraciones, debido a esto en este trabajo se llevó a cabo construir la curva maestra de maestras al superponer las curvas maestras construidas a partir del principio TTS a las concentraciones de 1%, 2%, 3% y 4%, de la misma manera que se construyeron las curvas anteriores se seleccionó una curva de referencia que fue la de 2%, al construir esta nueva curva ahora se puede conocer la evolución de los módulos elástico y viscoso en un rango de concentraciones del 1% al 4% a una determinada temperatura con lo cual es posible saber cómo se comportara a las concentraciones deseadas en diversas formulaciones alimenticias.

Con los datos obtenidos se pudo demostrar experimentalmente que la Kappa-Carragenina al ser un material termo-reológicamente simple, fue posible aplicar el principio de doble superposición-tiempo-temperatura-concentración con éxito para construir curva la maestra de maestras, con lo cual comprueba la hipótesis planteada en este trabajo.

Al construir las curvas maestras de 1%, 2%, 3% y 4% a la misma temperatura de referencia de 25°C como lo mostraron los resultados, podemos ver que el rango de la ventana experimental es más amplio a comparación del rango de frecuencias obtenidos experimentalmente. Se notó que la dependencia de las propiedades viscoelásticas con el tiempo, medidas a diferentes temperaturas y concentraciones son similares en su forma a través del desplazamiento a lo largo del eje del tiempo (frecuencia), cambiando el tiempo de relajación para cada sistema, respecto a la construcción de cada una de las curvas maestras, se pudo observar que la gran mayoría de curvas isotérmicas satisfacen la superposición para tiempos largos como para tiempos cortos, por lo que no fue necesario suavizar las curvas maestras, la ecuación de WLF fue la que ajustó mejor los factores de corrimiento experimentales debido a que esta es utilizada para fluidos con elevados pesos moleculares, las tablas 4.5.1 a 4.5.4 muestran que el valor de  $n$  es independiente de la temperatura, pero no de la concentración, de estas mismas tablas también se observa que una disminución del valor de  $n$  conduce al aumento de la fuerza de gel.



# BIBLIOGRÁFIA

## Bibliografía

- Almdal, K., Dyre, J., Hvidt, S., & Kramer, O. (1993). Towards a Phenomenological Definition of the Term 'Gel'. *Polymer Gels and Networks* , 5-17.
- Angioloni, A. (2013). Los hidrocoloides, aditivos de alta funcionalidad. *Tecnifood. La revista de la tecnología alimentaria*, 90-93.
- Bauer, W. H., & Collins, E. A. (1967). *Rheology Theory and Applications*. New York: Academic Press.
- BeMiller, J. (2018). Carbohydrate Chemistry for Food Scientists. En J. BeMiller, *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists* (pág. 440). United States of America: Elsevier.
- Billmeyer, F. W. (1975). *Ciencia de los polímeros*. Barcelona España: Reverté.
- Brummer, R. (2006). *Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions*. Hamburg Alemania: Springer.
- Cho, K. S. (2016). *Viscoelasticity of Polymers: Theory and Numerical Algorithms*. Korea, Republic of (South Korea): Springer.
- Dickinson, E., & McClements, D. (1995). *Advances In Food Colloids*. New York: Springer.
- Djabourov, M., Nishinari, K., & Ross-Murphy, S. (2013). The sol-gel transition. In *Physical Gels from Biological and Synthetic Polymers*. Cambridge: Cambridge University Press, 64-96.
- García Quesada, J. C. (8 de Enero de 2008). *Tema 3. Viscoelasticidad lineal*. Obtenido de Repositorio Institucional de la Univerisdad de Alicante: [:http://hdl.handle.net/10045/3624](http://hdl.handle.net/10045/3624)
- Malkin, A. Y. (2012). *Rheology: Concepts, Methods and Applications*. Canada, Toronto: ChemTec Publishing.
- Malkin, A. Y., & Isayev, A. I. (2017). *Rheology: Concepts, Methods, and Applications*. Toronto: ChemTecPublishing.
- Mark, H. F. (2007). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley.
- Mezger, T. G. (2014). *The Rheology Handbook*. Hanover Alemania: European Coatings Tech Files.
- Navas, J. S. (2006). Introducción a la Reología de los alimentos. *ReCiTeIA*, 1-46.
- Roylance, D. (2001). ENGINEERING VISCOELASTICITY. *Department of Materials Science and Engineering*, 2.

Tanaka, Y. (2012). Viscoelastic Properties for Sol-Gel Transition. En Y. Tanaka, *Rheology* (pág. 32). Japan: IntechOpen.